



ANNALEN
DER
PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE.
BAND VIII.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

ANNALEN
DER
PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE.

BAND VIII.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT VIERUNDVIERZIGSTER.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT IN BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

G. WIEDEMANN.

NEBST VIER FIGURENTAFELN.



LEIPZIG, 1879.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

1

I

pe
G
in
su

G
M
K
w
te
M
ba

di
Pe
fe
m
la
de

re
vo

DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND VIII.

I. Ueber die Verdichtung der Gase auf Glasoberflächen; von Pierre Chappuis.

Die eigenthümliche Fähigkeit, welche die meisten porösen und pulverförmigen Körper besitzen, grössere Gasmengen auf ihrer Oberfläche zu verdichten, ist bereits im Jahre 1812 der Gegenstand einer umfangreichen Untersuchung von de Saussure¹⁾ geworden.

Derselbe bestimmte zuerst die Volumina verschiedener Gase, welche bekannte Mengen von Holzkohle, spanischem Meerschaume, Klebschiefer, Bergkork und anderen porösen Körpern unter dem atmosphärischen Drucke und bei gewöhnlicher Temperatur absorbiren, und fand, dass die leichter condensirbaren Gase im allgemeinen in grösserer Menge aufgenommen werden, als die schwerer verdichtbaren.

Aus seinen weiteren Versuchen geht hervor: 1) dass die Absorption sowohl mit der Grösse und Gestalt der Poren, als auch mit der chemischen Beschaffenheit des festen Körpers variirt; 2) dass die absorbirten Gasmengen mit dem Drucke nicht proportional zunehmen, sondern langsamer wachsen; 3) dass die Absorption mit wachsender Temperatur abnimmt.

Nach der Methode von de Saussure wurden zahlreiche Versuche von Calvert²⁾, Smith³⁾, namentlich aber von Hunter⁴⁾ ausgeführt.

1) Gilb. Ann. XXXXVII. p. 113. 1812.

2) Journ. of the chem. soc. XX. p. 293.

3) Lieb. Ann. Suppl. 2. 1862—63.

4) Journ. of the chem. soc. XX. XXI. XXIII. XXIV. XXV.

Letzterer¹⁾ untersuchte den Einfluss der Temperatur auf die von Cocosnussskohle absorbirten Ammoniak- und Cyangasmengen. Er bemerkte, dass die Menge des absorbirten Ammoniakgases von 0° bis 55° stetig abnimmt, dass aber oberhalb dieser Temperatur eine plötzliche Aenderung eintritt, sodass die sich ablösenden Gasmengen viel geringer werden. Beim Cyangase zeigte sich keine solche Unstetigkeit der Absorption.

Ueber die Aenderung der Absorption mit dem Drucke sind uns seit de Saussure nur sehr unvollständige Versuche bekannt geworden.

Jamin und Bertrand²⁾ untersuchten die Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetze, welche verschiedene Gase zeigen, wenn sie in Berührung mit grossen Oberflächen verschiedenen Drucken ausgesetzt werden.

Fr. Weber³⁾ schliesst endlich aus noch nicht publicirten Versuchen über die Verdichtung der Gase auf Glasoberflächen, dass die Mengen verschiedener Gase, welche auf der Oberfläche eines festen Körpers verdichtet werden, direkt proportional den Quadratwurzeln aus der Dichtigkeit oder umgekehrt proportional den Moleculargeschwindigkeiten sind.

Den ersten Versuch, die auf einer ganz bestimmten Oberfläche condensirte Gasmenge zu messen, verdankt man Magnus.⁴⁾ Er mass die Ausdehnung eines bekannten Gasvolumens einmal in Berührung mit einer grossen, das andere mal in Berührung mit einer kleinern Oberfläche. Dazu wurden zwei ganz ähnliche cylindrische Glasröhren von 20 mm Durchmesser und 250 mm Länge verfertigt; die eine wurde mit 250 Glasstäben von 1 mm Durchmesser und 250 mm Länge gefüllt, die andere blieb unverändert, sodass die Glasoberflächen der beiden Gefässe

1) Journ. of. the chem. soc. XXV. p. 649—651. 1872.

2) Compt. rend. XXXVI. p. 994. 1853.

3) Tageblatt der 45. Naturforscherversammlung. Leipzig. p. 113. 1872.

4) Pogg. Ann. LXXXIX. p. 604. 1853.

sich wie 13,5:1 verhielten. Dann wurden die beiden Gefässe zu gleicher Zeit mit schwefliger Säure gefüllt und der Ausdehnungscoefficient des eingeschlossenen Gases zwischen 0° und 100° in beiden Röhren bestimmt. Derselbe betrug 0,3822 in dem Gefäss ohne Glasstäbe, in dem andern aber 0,3896.

Aus der Vergleichung dieser beiden Zahlen folgt, dass bei der Erwärmung von 0° bis 100° von jedem Quadratcentimeter der Glasoberfläche sich 0,0008 ccm schweflige Säure ablösen.

Eine andere Methode zur Messung der auf bestimmten Glasoberflächen verdichteten Gasmengen wurde von Chiozza¹⁾ angewandt, führte aber der schwierigen Ausführbarkeit wegen zu keinen zuverlässigen Resultate.

Ausser diesen Untersuchungen sind noch Arbeiten von Faraday²⁾ und Degen³⁾ über Benetzbarkeit von Glas und Metallflächen, von Waidele⁴⁾ über die Entstehung der Moser'schen Bilder, und von Magnus⁵⁾ über die bei der Verdichtung verschiedener Dämpfe auf festen Körpern eintretende Erwärmung, endlich von Quincke⁶⁾ über die Verdichtung von Gasen und Dämpfen auf der Oberfläche fester Körper zu erwähnen.

Die Unvollständigkeit der vorliegenden Versuche machte es wünschenswerth, die Grösse der auf Glas haftenden Schicht verschiedener Gase bei verschiedenen Temperaturen und constantem Drucke einer ausführlichen Untersuchung zu unterwerfen.

Ich erlaube mir eine Reihe von Versuchen über diesen Gegenstand im Folgenden mitzutheilen.

Ich verfuhr im Princip nach der von Magnus befolgten Methode, indem ich die Ausdehnung eines bestimmten

1) Cosmos. I. 1852.

2) Experimental researches p. 558 693.

3) Pogg. Ann. XXXVIII. p. 449. 1836.

4) Pogg. Ann. LIX. p. 255. 1843.

5) Pogg. Ann. CXXI. p. 174. 1864.

6) Pogg. Ann. CVIII p. 326. 1859.

Gasvolumens, welches mit einer grossen Glasoberfläche in Berührung war, unter constantem Drucke zwischen zwei genau bekannten Temperaturen mass und daraus das ursprüngliche Volumen des Gases berechnete.

Die Vergleichung des berechneten Volumens mit dem wirklichen ergab unmittelbar die Differenz der Gasmengen, welche sich bei den zwei Temperaturen auf den Glaswänden verdichteten.

Zu diesen Bestimmungen diente der in Taf. I Fig. 1 dargestellte Apparat, welcher aus 1) einem Gefässe *G* mit Glasfäden, 2) einem Manometer *M*, 3) einem Ständer mit verschiebbarer Flasche *F*, 4) einem Erwärmungsapparate *E*, 5) einem Trockenapparate *T* bestand.

1. Ein gewogenes cylindrisches Glassgefäss *G* von etwa 14 cm Länge, 4 cm Durchmesser und 171,71 ccm Inhalt wurde mit 13200 Glasfäden gefüllt, deren mittlere Länge nach der Messung von 700 Stück 126,65 mm betrug. Die Glasfäden waren aus einem dicken Glasstabe, von dem das eine Ende mit einem grossen Iserlohner Brenner erhitzt war, gezogen und dann nach einander in nahezu gleicher Länge abgebrochen, wobei natürlich kleine Abweichungen nicht zu vermeiden waren. Es wurden von den gezogenen Fäden nur diejenigen Stücke verwandt, die annähernd gleiche Dicke hatten.

Dann wurde das Gefäss wieder gewogen und das Gesamtgewicht der Glasfäden zu 267,49 g gefunden. Ferner wurde das Gewicht des mit ausgekochtem destillirtem Wasser vollständig gefüllten Gefässes bestimmt, woraus der neben den Glasfäden enthaltene freie Raum sich bei 0° zu 64,93 ccm ergab, sodass man für den von den Glasfäden eingenommenen Raum 106,78 ccm erhielt.

Der Durchmesser der Glasfäden berechnet sich hieraus zu 0,2851 mm und ihre Mantelfläche ist 1 497 600 qmm. Zu dieser Grösse sind noch die beiden Querschnitte der Fäden und die innere Fläche des Gefässes zu addiren, sodass man schliesslich eine Oberfläche von circa 1,6752 qm erhält.

An das Gefäss mit den Glasfäden war eine zweimal rechtwinkelig gebogene Capillarröhre *ee* angeschmolzen, deren horizontaler längster Theil einen *T*-Hahn *C* trug. Der eine Zweig desselben setzt das Gefäss *G* mit dem Manometer *M* in Verbindung, der andere führt zum Trockenapparate *T* oder zur Luftpumpe.

2. Das Manometer *M*, welches dem Regnault'schen sehr ähnlich war, bestand aus zwei verticalen Röhren, die unten vermittelt eines *T*-Hahnes *H* miteinander und durch einen übersponnenen Gummischlauch mit einer Flasche *F* voll Quecksilber communicirten. Ein kleiner Hahn *N* oberhalb des *T*-Hahnes *H* diente zum Ablassen des Quecksilbers. Um die Temperatur der Manometer- röhren constant zu erhalten, waren sie von einem mit Spiegelplatten versehenen Blechgefässe voll Wasser umgeben.

3. Die Flasche *F* verschob sich an einem verticalen Schlitten und wurde durch ein horizontales, ebenfalls verschiebbares Brett *PP*, welches in jeder Lage festgeschraubt werden konnte, getragen. Eine am Brette *PP* angebrachte Micrometerschraube *V* diente zur feinem Einstellung des Quecksilberniveaus in der Flasche *F* und in den damit communicirenden Manometer- röhren.

4. Als Erwärmungsapparat diente ein doppelwandiges kupfernes Gefäss *E* mit Rückflusskühler *K*, wie es von Pfaundler benutzt wird. Der im untern Raume *R* entwickelte Dampf stieg zuerst zwischen dem Gefässe *G* und der innern Wand *W* hinauf, strömte dann zwischen der äussern Wand *W'* und der innern *W* herab und gelangte in den Kühler *K*, um sich endlich als Flüssigkeit in den untern Raum *R* durch das bis zum Boden des Gefässes reichende Rohr *u* zurück zu begeben. Ein kleiner Drahtkorb hing 20 cm unterhalb der Oeffnung *o*, um das Gefäss *G* mit den Glasfäden zu tragen. Ein kurzes neben der Oeffnung angesetztes Rohr *r* war zur Aufnahme des Thermometers bestimmt.

5. Der Trockenapparat *T* bestand bei den meisten zu

untersuchenden Gasen aus drei auf ein verticales, zugleich als Schirm dienendes Brett *B* befestigten *U*-Röhren, die mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtete Glasperlen enthielten, und aus einer 50 cm langen, mit Phosphorsäureanhydrid gefüllten Röhre. Etwa noch mitgerissene Phosphor- oder Schwefelsäuretheilchen wurden durch vorgelegte Stopfen von Baumwolle aufgefangen. Ein mit zwei Hähnen versehenes *T*-Rohr führte das Gas dann entweder zum Gefässe *G* oder zu einer mit der Luftpumpe in Verbindung stehenden Flasche *L*.

Zahlreiche Vorversuche lehrten, dass die beschriebene Anordnung des Apparates am besten dem Zwecke entsprach. Die Starrheit und Zerbrechlichkeit der Glasverbindung zwischen Manometer und Gefäss ist zwar ein grosser Uebelstand. Ich versuchte anfangs, die Capillarrohre an einer Stelle durch einen kurzen dickwandigen Gummischlauch zu ersetzen, doch diffundirten die meisten Gase durch denselben, und bei der schwefligen Säure zeigte sich eine so rasche Absorption, dass an eine Messung nicht zu denken war.

Der Gang des Versuches war folgender:

Nachdem das Gefäss *G* mit trockenem Gase gefüllt war, wurde es zwölf Stunden lang mit zerstoßenem Eise und Wasser umgeben und so auf 0° erhalten, dann las man mit Hülfe des Kathetometers den Druck am Manometer ab, indem man durch Heben oder Senken der Flasche *F* die Quecksilberkuppe in dem mit dem Gefässe *G* verbundenen Schenkel *U* mit einer dicht am Capillarrohre angeschmolzenen schwarzen Spitze *s* in Berührung brachte. Gleichzeitig wurde die Temperatur des das Manometer umgebenden Wassers bei fortgesetztem Umrühren an einem empfindlichen Thermometer abgelesen und unmittelbar darauf die Höhe des Barometers bei der Zimmertemperatur bestimmt.

Darauf nahm man das Eis, welches das Glasgefäss umgab, fort und setzte an dessen Stelle den Erhitzungsapparat, sodass das Glasgefäss auf dem in ihm ange-

brachten Drahtkorbe ruhte. Da Manometer und Gefäss miteinander durch die Capillarröhre fest verbunden blieben, erforderte diese Operation die grösste Sorgfalt. Zum Stützen des Glasgefässes war deshalb ein horizontales Brettchen *d* angebracht, auf welchem die Capillarröhre beim Herausnehmen und Hineinlegen in das Gefäss ruhte.

Während des Erhitzens liess man einen beständigen Wasserstrom durch den äussern Raum des Rückflusskühlers *K* gehen. Die Temperatur des Anilindampfes wurde an dem sorgfältig mit dem Luftthermometer verglichenen Quecksilberthermometer *A* beobachtet. Inzwischen dehnte sich infolge der Erwärmung das im Gefässe enthaltene Gas aus; durch Senken des Glases *F* konnte man aber den Druck stets constant erhalten.

Hatte das Gas endlich die Temperatur des Dampfbades angenommen, was erst nach vier Stunden der Fall war, wo sich dann der Stand des Quecksilbers nicht mehr änderte, so veränderte man den Druck so lange, bis das Quecksilber die Höhe einer auf der Manometerröhre befindlichen Marke *m* erreichte, wobei der Druck nahezu der frühere blieb. Derselbe wurde dann unter beständigem Rühren des Wassers abgelesen, die Temperatur des letztern notirt und der Barometerstand wiederum bestimmt. Die Temperatur des Dampfbades wurde nochmals nach diesen Messungen beobachtet.

Kannte man das Volumen der Manometerröhre von der Capillarröhre bis zur Spitze *s* und zwischen Spitze *s* und Marke *m*, so hatte man alle nöthigen Daten zur Berechnung des ursprünglichen Volumens v_0 des Gases.

Bezeichnet nun:

v_0 den Inhalt des Gefässes bei 0° ,

u_1 den Inhalt des Manometerrohres oberhalb der Spitze *s*,

u_2 den Inhalt des Manometerrohres oberhalb der Marke *m*, einschliesslich u_1 ,

t_1 und t_2 die den Gasvolumina u_1 und u_2 entsprechenden Anfangs- und Endtemperaturen,

T die Temperatur des Dampfbades,

b_1 und b_2 den Anfangs- und Enddruck des Gases,
 δ den cubischen Ausdehnungscoefficienten des Glases,
 α_T den mittlern Ausdehnungscoefficienten des Gases bei
 constantem Drucke zwischen 0° und T ,
 α_t den Ausdehnungscoefficienten des Gases bei constantem
 Drucke zwischen 0° und t_2 , so besteht, da am Anfange und
 Ende des Versuches die gleiche Gasmenge vorhanden ist,
 wenn man auf 0° reducirt, die Gleichung:

$$\left(v_0 + \frac{u_1}{1 + \alpha_t t_1}\right) b_1 = \left(\frac{v_0(1 + \delta T)}{1 + \alpha_T T} + \frac{u_2}{1 + \alpha_t t_2}\right) b_2,$$

woraus gefunden wird:

$$v_0 = \frac{\frac{b_2}{b_1} \cdot \frac{u_2}{1 + \alpha_t t_2} - \frac{u_1}{1 + \alpha_t t_1}}{1 - \frac{b_2}{b_1} \frac{1 + \delta T}{1 + \alpha_T T}}.$$

Beobachtungen.

Es wurden zuerst zwei Reihen von Beobachtungen, die erste mit Luft, die zweite mit Kohlensäure unter sonst gleichen Umständen ausgeführt; da aber der Inhalt des dabei benutzten Gefäßes mit den Glasfäden nicht bekannt war, so konnten die aus der Ausdehnung des Gases bestimmten Werthe von v_0 mit dem wirklichen Volumen V_0 des Gefäßes bei 0° nicht verglichen werden; es haben daher diese Bestimmungen nur einen relativen Werth.

Erste Reihe. Luft. Bei diesen anfänglichen Versuchen war an der Röhre des Manometers, welche mit dem Gefässe in Verbindung steht, keine Glasspitze angebracht. Am Anfange des Versuches liess man das Quecksilber durch Heben des Schiebers mit der Flasche bis in die Capillarröhre steigen und setzte das Gas durch Oeffnen eines Hahnes mit der Atmosphäre in Verbindung, während der Barometerdruck bestimmt wurde. Vorher war das Gefäss durch Erhitzen auf 184° in Anilindampf und wiederholtes Auspumpen bis auf 3 mm und Füllen mit trockener Luft vollständig ausgetrocknet worden. Um die Kohlensäure

der Luft aufzufangen, wurde vor den Trockenapparat noch ein Kalirohr gelegt.

Nach dem Einbringen des Gases wurde der *T*-Hahn *C* des Capillarrohres geschlossen und das Gefäss im Dampfbade erhitzt. Vier bis fünf Stunden später brachte man das Quecksilber in beiden Röhren auf gleiches Niveau, während man die Temperaturen t_2 und T beobachtete, und liess endlich das in der Manometerröhre noch enthaltene Quecksilber bis zu einer etwas oberhalb des Hahnes gelegenen Marke abfliessen. Diese Quecksilbermenge wurde dann gewogen. Ihr Volumen, von demjenigen der ganzen Glasröhre subtrahirt, gab das Volumen des Gases bei der Temperatur t_2 und beim Drucke b_2 .

Bei dem weitem Verlaufe des Versuches verfuhr man zur Bestimmung der Zusammenziehung des Gases ganz analog. Der *T*-Hahn wurde geöffnet und das Gas mit der Atmosphäre in Verbindung gesetzt, während das Quecksilber bei der untern Marke stehen blieb. Der Druck b_2 und die Temperaturen T und t_2 wurden abgelesen, der *T*-Hahn *C* wieder geschlossen, und das Gefäss mit den Glasfäden abgekühlt. Das nach der Abkühlung des Gefässes übrige Gasvolumen in der Manometerröhre wurde wiederum durch Quecksilberwägung bestimmt.

Aus diesem Verfahren erklären sich die Aenderungen der Werthe u_1 in der folgenden Tabelle. Die Dauer eines Versuches betrug gewöhnlich zwölf Stunden, doch war es möglich, indem man das Gefäss während der Nacht in Eis stehen liess, an jedem Tage zwei Beobachtungen zu machen.¹⁾

Die folgende Tabelle enthält die Resultate dieser Be-

1) Merkwürdig langsam verbreitete sich die Temperatur im Glasgefässe; namentlich schien die Ausdehnung des Gases, welche anfangs ziemlich rasch vor sich ging, nach den ersten Stunden in ganz geringer Weise noch immer stattzufinden, sodass es sehr schwer war, bei den sonstigen Veränderungen des Gasvolumens in der Manometerröhre, die durch die Schwankungen der Temperatur und des Barometerstandes bedingt waren, die Zeit festzustellen, bei welcher die Ausdehnung vollständig aufgehört hatte.

obachtungen. Für α_T und α_t haben wir den von Regnault angegebenen Werth 0,00367 angenommen.

Tabelle I. Luft.

	b_1	b_2	t_1	t_2	n_1	n_2	T	v_0
1.	750,85	751,18	18,0	17,0	0,833	35,085	184,3	80,40
2.	749,51	748,75	—	19,35	—	34,418	184,0	80,03
3.	746,97	747,09	17,8	19,45	0,586	35,085	184,1	80,50
4.	748,12	746,83	—	18,5	—	34,587	185,5	80,12
5.	751,40	750,87	—	18,9	—	34,517	185,1	80,16
6.	749,61	749,54	17,5	18,55	0,490	35,085	185,46	80,49
7.	750,66	751,02	18,4	19,0	0,500	35,162	185,30	80,58

Das Mittel aus den Beobachtungen der ersten Reihe ist somit

$$v_0 = 80,33.$$

Zweite Reihe. Kohlensäure. Bei der zweiten Reihe von Versuchen mit Kohlensäure vertrat die Stelle des Kalirohres eine mit Schwefelsäure halbgefüllte Woulf'sche Flasche, die zur Beobachtung der Kohlensäureentwicklung diente. Eine dicht verschlossene Entwicklungsflasche enthielt doppelt kohlensaures Natron, auf welches man durch einen Scheidetrichter englische Schwefelsäure tropfen liess. Man erhielt auf diese Weise einen constanten Kohlensäurestrom, der beliebig unterbrochen werden konnte.

Der Trockenapparat wurde mehrere mal ausgepumpt und mit Kohlensäure gefüllt, dann wurde das Gefäss, welches auf 180° erhitzt war, selbst zehn bis dreizehnmal bis auf einen Druck von 4 mm evacuirt, wobei man inzwischen jedesmal trockene Kohlensäure hinzutreten liess.

Im übrigen verfuhr man wie bei der Luft.

Nach Regnault wurde $\alpha_T = 0,003705$

$\alpha_t = 0,003714$ angenommen.

Nach diesen zwei Versuchsreihen mussten die Glasfäden mit concentrirter Salpetersäure ausgekocht werden, indem durch eine Unvorsichtigkeit etwas Quecksilber in das Gefäss eingedrungen war. Bei dieser Gelegenheit wurde ein

Tabelle II. Kohlensäure.

	b_1	b_2	t_1	t_2	u_1	u_2	T	v_0
1.	746,63	745,68	—	19,7	—	34,905	185,35	80,15
2.	745,39	746,21	—	18,5	—	34,810	185,25	80,85
3.	744,39	746,40	18,1	18,7	0,420	35,128	185,3	80,76
4.	748,09	745,83	—	19,65	—	35,128	185,35	80,34
5.	744,80	745,83	18,4	19,65	0,410	35,128	185,35	80,25
6.	751,14	749,00	—	18,5	—	" "	185,8	80,56
7.	748,47	749,00	17,9	18,5	0,410	" "	185,8	80,33
8.	757,56	755,32	—	20,2	—	" "	185,4	80,50
9.	753,78	753,27	—	19,4	—	" "	185,5	80,81
10.	752,19	753,29	19,1	19,4	0,350	" "	185,5	80,43
11.	754,74	755,26	—	20,7	—	" "	185,3	80,76
12.	749,79	755,26	20,8	20,7	0,638	" "	185,3	80,59

Das Mittel aus den Beobachtungen der zweiten Reihe ist:

$$v_0 = 80,53.$$

neues Gefäß von einem etwas kleinerem Inhalte verfertigt, wohinein die Glasfäden gebracht wurden. Nach dem Auskochen wurde die Salpetersäure mit destillirtem Wasser vollständig ausgespült und der noch freie Raum durch Wasserrückwägung bestimmt. Es ergab sich $V_0 = 64,93$; diese Zahl darf aber bei den folgenden Beobachtungen nicht bis auf die letzten Decimalen als richtig angesehen werden, da der eingeschlossene Raum sich beim Anschmelzen des Gefäßes leicht um einige Cub. Millimeter ändern konnte; doch weicht dieselbe jedenfalls nicht um 0,2 ccm von dem wirklichen Werthe V_0 ab.

Das Manometer wurde nun in der oben beschriebenen Weise mit Spitze und Marke versehen, wodurch die Beobachtungen sehr erleichtert wurden. Freilich war auch dadurch die Gleichheit des Druckes am Anfange und Ende des Versuches nicht so genau erreichbar, wie bei dem eben angewandten Verfahren, doch blieben die Druckunterschiede so gering, dass sie keinen Einfluss auf den Ausdehnungscoefficienten des Gases ausüben konnten. Man hatte hierbei noch den Vortheil, beliebig lange mit der gleichen Gasmenge operiren und deren Ausdehnung mehrere mal hintereinander bestimmen zu können. Da ausserdem die gleiche Gasmenge zwischen je zwei Versuchen auf die gleiche Temperatur 0° gebracht wurde, so war demnach erlaubt,

jede der bei 0° gemachten Beobachtungen mit allen bei der hohen Temperatur T ausgeführten Messungen zu combiniren.

Unter diesen Umständen wurden wiederum zwei Reihen von Versuchen angestellt: die erste mit Luft, die zweite mit schwefliger Säure.

Erste Reihe. Tabelle III. Luft.

	b_1	b_2	t_1	t_2	u_1	u_2	T	v_0	V_0
1.	735,58	748,60	12,0	14,3	0,510	269,85	182,1	66,12	64,93
2.	735,58	750,65	"	14,4	"	"	183,25	66,31	"
3.	735,58	747,00	"	13,3	"	"	181,00	66,25	"
4.	735,58	749,30	"	12,9	"	"	183,55	66,29	"
5.	735,56	748,60	12,1	14,3	"	"	182,1	66,12	"
6.	735,56	750,65	"	14,4	"	"	183,25	66,32	"
7.	735,56	747,00	"	13,3	"	"	181,00	66,25	"
8.	735,56	749,30	"	12,9	"	"	183,55	66,29	"
9.	735,52	748,60	12,0	14,3	"	"	182,1	66,13	"
10.	735,52	750,65	"	14,4	"	"	183,25	66,33	"
11.	735,52	747,00	"	13,3	"	"	181,00	66,26	"
12.	735,52	749,30	"	12,9	"	"	183,55	66,30	"

Die Differenz zwischen dem mittlern beobachteten Werthe $v_0 = 66,25$ ccm und dem wirklichen $V_0 = 64,93$ ccm beträgt also 1,32 ccm.

Berechnet man aus diesen Zahlen die von 1 qcm. abgelöste Luftmenge, so erhält man 0,000 788 ccm.

Zweite Reihe. Schweflige Säure. Die schweflige Säure wurde aus Kupfer und concentrirter Schwefelsäure dargestellt, durch einen dem beschriebenen ganz ähnlichen Trockenapparat geleitet und in einem U förmig gebogenen, durch zwei Hähne verschliessbaren Gefässe über wasserfreier Phosphorsäure verdichtet.

Da ich bei früheren Versuchen bemerkt hatte, dass jede Kautschukverbindung womöglich vermieden werden musste, befestigte ich an dem freien Zweige des T -Hahnes ein mit Phosphorsäureanhydrid gefülltes Gefäss mittelst Siegelack, welches durch ein mit einem Hahne versehenes T -Rohr einerseits mit dem gefüllten Schwefligsäure-Gefässe, andererseits mit der Luftpumpe communicirte.

Bei dieser Anordnung des Apparates konnte das Gefäss mit den Glasfäden und das damit verbundene Phosphorsäurerohr ausgepumpt werden, dann die Verbindung mit der Luftpumpe abgeschlossen und die schweflige Säure durch Oeffnen eines dazu angebrachten Hahnes in die ausgepumpten Räume eingeleitet werden. Während dieses Vorganges blieb die Röhre mit der flüssigen schwefligen Säure in einer Kältemischung von Kochsalz und Schnee.

Man umgab nun ebenfalls das Gefäss mit den Glasfäden mit einem solchen Kältegemische; als man dann die flüssige schweflige Säure aus der Mischung herausnahm, destillirte dieselbe in das kältere Gefäss, wo sie sich verdichtete.

War die Destillation zu Ende, so wurde die schweflige Säure wiederum in das U-Rohr zurück destillirt, wobei die nach dem Auspumpen zurückgebliebene Luft mit fortgerissen wurde.

Auf diese Weise wurde das Gefäss mit den Glasfäden mit gasförmiger schwefliger Säure vollständig gefüllt, und man konnte nun deren Ausdehnung messen. Ich bemerkte aber beim Erhitzen des Gefässes auf 180° trotz sorgfältigster Reinigung des Gases und der Gefässe eine langsame Abnahme des Gasvolumens, welche ein allmähliches Zurücksteigen des Quecksilbers in der Manometerröhre verursachte. Dasselbe fand sehr regelmässig bei 180° statt, während es bei 0° nicht bemerkbar wurde, wie die folgenden, bei jener Temperatur am Manometer zu verschiedenen Zeiten beobachteten Drucke b_1 beweisen.

b_1	t_1	b_1	t_1
1) 709,88	10,0	3) 709,72	11,8
2) 709,65	10,7	4) 709,81	10,3

Die Temperaturen t_1 beziehen sich, wie gesagt, auf das oberhalb der Spitze befindliche Gasvolumen $u_1 = 0,510$ ccm, das im Vergleiche zu V_0 sehr klein ist, sodass die Schwankungen der Temperatur t_1 kaum einen Einfluss auf die Werthe des Druckes haben.

Da indessen das langsame Verschwinden des Gases, obgleich sehr störend, doch bei seiner Regelmässigkeit die

Messungen nicht unmöglich machte, so führte ich einige Beobachtungen aus, die zwar nicht auf grosse Genauigkeit Anspruch machen, aber doch nicht sehr weit von der Wirklichkeit liegen können, wie aus folgender Betrachtung erhellt.

Bei den Beobachtungen, welche das Volumen v_0 aus der Ausdehnung des Gases von 0° bis 180° bestimmen, musste eine Verminderung in der Gasmasse einen zu kleinen Werth von v_0 liefern, indem die Ausdehnung dadurch scheinbar vermindert wurde; umgekehrt führte bei den Messungen, welche dasselbe aus der Zusammenziehung des Gases bestimmen, eine Verminderung in der Gasmenge zu einem zu grossen Werthe von v_0 , indem die Zusammenziehung dadurch scheinbar vergrössert wurde. Ist also nach der Beobachtung bei 180° das Gefäss gerade so lange erhitzt worden, wie vor derselben, so müsste die verschwundene Gasmenge bei beiden Versuchen gleiche, aber entgegengesetzte Fehler hervorgebracht haben, und das Mittel daraus wäre dann richtig.

Bei den folgenden Beobachtungen wurden, da die Erwärmungs- und Abkühlungszeiten nicht gleich waren, dieselben bei jedem Versuche notirt, und die in zwei Stunden bei 180° verschwundene Gasmenge durch einen besondern Versuch bestimmt, woraus sich die Correction für jede Beobachtung ergibt.

Die Ausdehnungscoëfficienten der schwefligen Säure bei constantem Drucke wurden nach Regnault

$$\alpha_T = 0,003\,815 \qquad \alpha_t = 0,003\,903$$

angenommen. Die Differenz der Erwärmungszeiten sind in der Tabelle unter θ angegeben. $V_0 = 64,93$ ccm.

Tabelle IV. Schweflige Säure.

	b_1	b_2	t_1	t_2	u_1	u_2	T	v_0	θ
1.	721,27	748,94	10,2	12,2	0,510	26,985	183,45	67,89	1,5 St.
2.	721,27	742,88	10,2	11,6	"	"	183,45	66,70	
3.	716,17	742,88	10,4	11,6	"	"	183,45	67,90	2,5 St.
4.	716,17	735,05	10,4	11,9	"	"	183,0	66,15	
5.	709,81	735,05	10,1	11,9	"	"	183,0	67,49	1 St. 3 St.
6.	709,81	731,98	10,1	10,7	"	"	183,8	66,82	
7.	709,81	729,09	10,1	10,9	"	"	183,9	66,02	

Aus den zwei letzten Bestimmungen folgt, dass das in zwei Stunden bei 184° verschwundene Gasvolumen gleich 0,80 ccm ist.

Bringt man die durch die Differenzen der Erwärmungs- und Abkühlungszeiten erforderliche Correction bei den einzelnen Beobachtungen an, so erhält man:

$$\begin{array}{rcl}
 & v_0 = & \\
 1) & 67,89 + 0,30 = 68,19 & \} \quad 67,59 \\
 2) & 66,70 + 0,30 = 67,00 & \\
 3) & 67,90 + 0,50 = 68,40 & \} \quad 67,52 \\
 4) & 66,15 + 0,50 = 66,65 & \\
 5) & 67,49 + 0,20 = 66,69 & \} \quad 67,36 \\
 6) & 66,82 + 0,20 = 68,02 & \\
 7) & 66,02 + 0,60 = 66,62 & \} \quad 67,36 \\
 8) & 67,49 + 0,60 = 68,09 &
 \end{array}$$

Das Mittel aus den vier Resultaten ist:

$$v_0 = 67,46,$$

welches, von dem wirklichen Volumen des Gefäßes:

$$V_0 = 64,93$$

subtrahirt, die bei der Erwärmung von 0° bis 184° von der ganzen Oberfläche abgelöste Gasmenge = 2,53 ccm gibt. Man erhält also auf 1 qcm der Oberfläche eine Ablösung von 0,00151 ccm schwefliger Säure.

Nach obigen Messungen wurde die Capillarröhre abgebrochen, und die Glasfäden in concentrirter Salpetersäure vier bis fünf Stunden lang gekocht, um die etwa vorhandenen Verunreinigungen zu entfernen. Die Säure wusch man mit destillirtem Wasser ab, trocknete das Gefäß und stellte den Apparat wiederum zusammen.

Folgende Tabelle enthält die diesmal für Luft aus drei Beobachtungen erhaltenen Werthe von v_0 .

Nach späteren Messungen hatte V_0 den Werth:

$$V_0 = 65,040.$$

Tabelle V. Luft.

b_1	b_2	t_1	t_2	u_1	u_2	T	v_0
730,56	746,31	10,8	14,60	0,510	269,85	183,55	66,66
730,18	743,62	11,0	12,40	"	"	183,45	66,42
730,00	743,62	11,9	12,40	"	"	183,45	66,46

Das Mittel aus diesen drei Beobachtungen ist:

$$v_0 = 66,51 \text{ ccm,}$$

und da $V_0 = 65,04 \text{ ccm,}$ so erhält man die frei werdende Gasmenge = 1,47 ccm.

Die daraus berechnete, von der Einheit der Oberfläche abgelöste Gasmenge ist 0,000 8775 der Volumeneinheit.

Es war von sehr grossem Interesse, die Condensation, welche Ammoniakgas auf den Glasoberflächen erleidet, zu untersuchen, da schon de Saussure's Versuche gezeigt haben, dass Ammoniak die grösste Verdichtung erfährt.

Da aber der Ausdehnungskoeffizient dieses Gases bei constantem Drucke nicht bekannt ist, so habe ich denselben vorher bestimmt, was übrigens mit dem schon angewandten Apparate sehr leicht geschehen konnte.

Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten des Ammoniaks bei constantem Drucke. An die Stelle des Gefässes mit den Glasfäden wurde ein Glasballon von 194,29 ccm Inhalt an die Capillarröhre angeschmolzen. Der Inhalt der mit dem Ballon communicirenden Manometerröhre wurde entsprechend vergrössert; an den Stellen aber, wo der Druck abgelesen werden sollte, nämlich bei der Spitze s und der Marke m , war sie zur Vermeidung des Einflusses der Capillarität so weit verengt, dass beide Manometerröhren gleiche Weite hatten. Die Dimensionen waren so gewählt, dass der Inhalt der Röhre von der angebrachten Spitze bis zu der ersten verengten Stelle der Ausdehnung des Gases von 0° bis 100° , derjenige zwischen der Spitze und der untern Marke der Ausdehnung von 0° bis 180° entsprach.

Zur Darstellung des Ammoniaks diente der Apparat Tafel I Fig. 2.

Aus einem mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit gefüllten Kolben *F*, der durch einen Gummipfropfen luftdicht verschlossen werden konnte, führte eine mit einem Hahne *H* versehene Glasröhre in eine zweite mit grösseren Stücken von gebranntem Kalke halbgefüllte Flasche *K*, die während der Entwicklung in ein Kältegemisch von Kochsalz und Schnee gesetzt wurde. Von hier gelangte das Gas in zwei hintereinander verbundene *U*-förmig gebogene Glasröhren *U*, welche mit trockenen Glasperlen und einigen Kalkstückchen gefüllt und ebenfalls in ein Kältegemisch eingelegt wurden; endlich ging das Gas noch durch drei 60 cm lange Kalkröhren *R*, die es von den letzten Spuren von Feuchtigkeit befreien sollten. Mit Hülfe eines mit zwei Hähnen versehenen *T*-Rohres konnte man den Entwicklungsapparat mit der Luftpumpe durch ein Absorptionsrohr oder mit dem Ballon in Verbindung setzen.

Vor der Entwicklung wurde der Hahn *H* zwischen den beiden Flaschen *F* und *K* geschlossen und der ganze Apparat evacuirt; man öffnete dann den Hahn *H*, wobei sich das Ammoniak unter dem geringen Drucke entwickelte und den Raum erfüllte; nun wurde wiederum der Hahn *H* geschlossen und die gleiche Operation mehrere male wiederholt, bis man annehmen konnte, die Luft sei aus dem Apparate vollständig vertrieben.

Dann wurde der Ballon ebenfalls ausgepumpt und zu verschiedenen malen mit trockenem Ammoniakgase gefüllt. Man erwärmte indessen in einem Wasserbade langsam die Entwicklungsflasche *F*, bis der innere Druck den äussern überstieg. Als dies geschehen und der Ballon etwa zehnmal ausgepumpt und wieder mit trockenem Gase gefüllt worden war, wobei man ihn noch mit einer Bunsen'schen Flamme erwärmte, wurde durch den *T*-Hahn des Capillarrohres Ballon und Manometer in Verbindung gesetzt und von dem Entwicklungsapparate abgeschlossen. Den Ballon umgab man darauf mit schmelzendem Eise und führte die Messung in ganz analoger Weise wie die bisherigen aus.

Die angewandte Formel kann leicht aus der bereits angegebenen abgeleitet werden.

Bezeichnet hier wiederum:

v_0 das Volumen des Ballons bei 0° ,

u_1 das Anfangsvolumen des Gases in der Manometerröhre,

u_2 das Endvolumen " " " "

b_1 und b_2 den Anfangs- und Enddruck des Gases,

T die Endtemperatur des Ballons,

t_1 und t_2 die Anfangs- und Endtemperatur des Gases im Manometer,

δ den Ausdehnungscoefficienten des Glases, endlich

α den Ausdehnungscoefficienten des zu untersuchenden Gases, so besteht die Gleichung:

$$1 + \alpha T = \frac{v_0 (1 + \delta T) \frac{b_2}{b_1}}{v_0 - \left(\frac{u_2}{1 + \alpha t_2} \frac{b_2}{b_1} - \frac{u_1}{1 + \alpha t_1} \right)}.$$

Es wurden zwei Reihen von Versuchen angestellt:

Die 1. Reihe zwischen 0° und 100° .

Die 2. Reihe zwischen 0° und 180° .

Erste Reihe. Der Ballon wurde zu zwei verschiedenen Malen frisch gefüllt. Die fünf ersten Beobachtungen sind nach dem ersten, die sechs letzten nach dem zweiten Füllen gemacht worden.

Tabelle VI. Ausdehnungscoefficient des Ammoniaks bei constantem Drucke zwischen 0° und 100° .

	b_1	b_2	t_1	t_2	u_1	u_2	T	v_0	$100 \times \alpha$
1.	737,59	736,49	7,4	9,00	0,849	55,857	99,12	194,29	0,3808
2.	737,59	735,37	7,4	10,85	"	56,534	99,085	"	0,3807
3.	738,13	735,37	13,3	10,85	"	56,534	99,085	"	0,3795
4.	738,13	736,25	13,3	9,3	"	55,937	99,12	"	0,3792
5.	737,54	736,25	10,5	9,3	"	55,937	99,12	"	0,3804
6.	742,56	743,53	10,3	11,4	"	55,868	99,39	194,21	0,3811
7.	742,35	743,53	8,4	11,4	"	55,868	99,39	"	0,3812
8.	742,35	741,59	8,4	6,55	"	55,281	99,44	"	0,3798
9.	742,52	741,59	7,4	6,55	"	55,281	99,44	"	0,3794
10.	742,56	741,59	10,3	6,55	"	55,281	99,44	"	0,3793
11.	742,52	743,53	7,4	11,4	"	55,868	99,39	"	0,3808

Das Mittel aus den fünf ersten Beobachtungen ist:
0,38012.

Das Mittel aus den sechs letzten:
0,38025.

Nimmt man das Mittel aus allen Beobachtungen, so erhält man:
 $\alpha = 0,003\ 802$.

Tabelle VII. Zweite Reihe. Ausdehnungscoefficient des Ammoniaks von 0° bis 180°.

	b_1	b_2	t_1	t_2	u_1	u_2	T	v_0	$100 \times \alpha$
1.	742,52	743,27	7,4	9,4	0,849	82,560	182,7	194,21	0,37996
2.	742,62	743,27	9,7	9,4	"	82,560	182,7	"	0,37980
3.	742,62	742,82	9,7	7,9	"	82,268	183,1	"	0,37930
4.	742,53	742,82	8,7	7,9	"	82,268	183,1	"	0,37941
5.	742,52	742,82	7,4	7,9	"	82,268	183,1	"	0,37941
6.	742,52	743,99	7,4	10,3	"	82,718	183,05	"	0,37974
7.	742,62	743,99	9,7	10,3	"	82,718	183,05	"	0,37964
8.	742,53	743,99	8,7	10,3	"	82,718	183,05	"	0,37974
9.	742,53	743,27	8,7	9,4	"	82,560	182,7	"	0,37996

Das arithmetische Mittel aus den neun Beobachtungen ist:
 $\alpha = 0,003\ 7967$.

ein etwas kleinerer Werth als der vorige, was übrigens der Erfahrung entspricht, dass der Ausdehnungscoefficient bei constantem Drucke mit wachsender Temperatur abnimmt.

Bestimmung des Ausdehnungscoefficienten des Glases. Zur Bestimmung des Ausdehnungscoefficienten des hier angewandten Glases habe ich folgende Messung angestellt.

Ein von gleichem Glase wie der angewandte Ballon gefertigtes cylindrisches Gefäß von circa 4 cm Durchmesser, 14,5 cm Länge und 173,85 ccm Inhalt bei 0° wurde einerseits an eine Capillarröhre von 700 cm Länge, andererseits an eine dünne mit einem Hahne versehene Glasröhre angeschmolzen.

Das Gefäß wurde zuerst vertical aufgestellt, sodass das Ende der Capillarröhre, welches zu einer feinen geschlossenen Spitze ausgezogen war, in einen mit Quecksilber gefüllten Glasylinder tauchte, während die oberhalb des

Gefässes befindliche Glasröhre mit der Luftpumpe communicirte. Nachdem das Gefäss durch wiederholtes Auspumpen, Füllen mit trockener Luft und gleichzeitiges Erhitzen getrocknet worden war, wurde es noch zuletzt möglichst weit ausgepumpt. Man brach nun die Spitze der Capillarröhre unter Quecksilber ab und liess das Gefäss sich langsam füllen, während man durch Erhitzen desselben das darin schon enthaltene Quecksilber im Sieden erhielt.

Durch tieferes Eintauchen der Capillarröhre liess man das Quecksilber bis über den Hahn steigen, schloss letzteren und hob das Gefäss aus dem Quecksilber empor, wodurch die barometrische Leere unterhalb des Hahnes entstand. Dann wurde die vorher schon etwas ausgezogene Röhre oberhalb des Ballons zugeschmolzen.

Man erhielt so einen mit ausgekochtem Quecksilber vollständig gefüllten Ballon, dessen Ausdehnung in der üblichen Weise bestimmt wurde. Bei der Erwärmung von 0° bis $182,9^{\circ}$ in dem schon beschriebenen Anilindampfbade flossen 66,92 g Quecksilber heraus, und bei der Abkühlung von $182,9^{\circ}$ bis 0° strömten 66,91 g Quecksilber wieder hinein; das Gesamtgewicht des im Ballon bei 0° enthaltenen Quecksilbers war aber 2363,68 g; hieraus ergibt sich, wenn man den mittlern Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers zwischen 0° und $182,9^{\circ}$ zu 0,000 184 annimmt, der cubische Ausdehnungscoëfficient des angewandten Glases:

$$\delta = 0,000\ 02359,$$

den wir bei allen unseren Beobachtungen zu Grunde gelegt haben.

Nach diesen Messungen wurde das Gefäss mit den Glasfäden wieder aufgestellt und auf dieselbe Weise mit Ammoniak gefüllt wie der Ballon.

Es wurden hier wiederum zwei Reihen von Versuchen angestellt, die erste Reihe zwischen den Temperaturen 0° und 100° , die zweite Reihe von 0° bis 180° .

Erste Reihe. Ammoniak. Tabelle VIII.

	b_1	b_2	t_1	t_2	u_1	u_2	T	v_0	V_0
1.	737,40	741,16	12,4	13,8	0,510	19,646	99,29	68,12	65,04
2.	737,00	741,16	13,1	13,8	"	19,646	99,29	68,15	"
3.	737,00	741,31	13,1	16,2	"	19,651	99,31	67,62	"
4.	741,51	743,33	9,7	15,5	"	19,793	99,38	67,36	"
5.	741,09	743,33	9,7	15,5	"	19,793	99,38	67,51	"
6.	741,09	742,59	9,7	12,6	"	19,616	99,35	67,39	"
7.	741,49	742,59	9,4	12,6	"	19,616	99,35	67,57	"

Das Gefäß wurde zu zwei verschiedenen Malen mit trockenem Ammoniakgase gefüllt. Die drei ersten Beobachtungen wurden nach dem ersten Füllen, die vier letzten nach dem zweiten Füllen angestellt.

Die sich aus den drei ersten Beobachtungen ergebenden Werthe von v_0 zeigen ziemlich grosse Abweichungen voneinander, während die vier letzten Beobachtungen übereinstimmende Werthe von v_0 ergeben. Ich werde daher nur die letzteren berücksichtigen.

Das Mittel aus ihnen ist $v = 67,46$, dies subtrahirt von dem wirklichen Volumen V_0 gibt eine zwischen 0° und 100° sich ablösende Gasmenge von 1,42 ccm, woraus die bei 0° auf 1 qcm verdichtete Gasmenge = 0,001 468 ccm gefunden wird.

Zweite Reihe. Ammoniak. Tabelle IX.

	b_1	b_2	t_1	t_2	u_1	u_2	T	v_0	V_0
1.	742,63	774,52	11,4	11,50	0,510	26,985	181,85	69,65	65,04
2.	742,63	772,55	11,4	12,85	"	"	181,45	68,93	"
3.	742,63	772,29	11,4	13,20	"	"	181,45	68,78	"
4.	739,71	772,29	12,1	13,20	"	"	181,45	69,52	"
5.	739,71	772,88	12,1	13,6	"	"	182,35	69,05	"
6.	737,40	772,88	12,4	13,6	"	"	182,35	69,62	"
7.	745,64	773,24	9,8	11,6	"	"	182,65	68,37	"
8.	743,42	773,24	8,2	11,6	"	"	182,65	68,90	"
9.	743,42	772,25	8,2	11,8	"	"	182,80	68,58	"
10.	741,51	772,25	9,7	11,8	"	"	182,80	69,05	"

Die Versuche 1 bis 6 sind mit der gleichen Gasmenge angestellt worden, wie die drei ersten in der ersten Reihe, während die Versuche 7 bis 10 mit der gleichen Gasmenge

angestellt wurden, wie die vier letzten Beobachtungen der ersten Reihe.

Die in den Werthen von v_0 auftretenden Schwankungen sind hier, wie bei der schwefligen Säure, durch eine Abnahme in der Gasmenge bedingt, die ebenfalls nur bei 180° stattfand. Zur Bestimmung der auf der Flächeneinheit condensirten Gasmengen werde ich nur, wie bereits bei der ersten Reihe von 0° bis 100° die zuletzt angeführten Beobachtungen sieben bis zehn benutzen, da sie die kleinsten Abweichungen zeigen.

Die Mittel aus 7 und 8, 8 und 9, 9 und 10 sind resp. 68,63, 68,74, 68,81, woraus sich als Mittel 68,73 ergibt.

Der Unterschied zwischen v_0 und V_0 ist demnach 3,69 cm, was auf 1 qcm eine Condensation von 0,002 203 ccm ergibt. Es lösen sich also noch zwischen 100° und 180° 0,000 762 ccm ab.

Alle bisher untersuchten Gase waren mit Ausnahme der Luft leicht verdichtbar, es schien mir jetzt von Interesse, dem gegenüber das Verhalten des Wasserstoffes zu beobachten.

Wasserstoff. Das Wasserstoffgas wurde aus möglichst reinem Zink und Schwefelsäure dargestellt und aus dem Gasometer durch den Trockenapparat, der für Luft gedient hatte, geleitet, nachdem letzterer vorher mehrere male ausgepumpt und ebenso oft mit Wasserstoff gefüllt worden war.

Der Ausdehnungscoefficient $\alpha_T = \alpha_t$ des Wasserstoffes wurde zu 0,003 661 angenommen, im übrigen verfuhr man in der schon beschriebenen Weise.

Es wurde eine einzige Reihe von Versuchen zwischen 0° und 180° angestellt.

Trotz der grossen Leitungsfähigkeit des Wasserstoffes musste das Gefäss lange Zeit erhitzt werden, bis die Ausdehnung vollendet war. Nachdem dasselbe 3 1/2 Stunden dem Anilindampfbade ausgesetzt war, erhielt ich z. B. für drei aufeinander folgende Beobachtungen, welche von zehn zu

zehn Minuten angestellt wurden, folgende Werthe von v_0 :

66,17; 66,175; 66,19;

und endlich nach einer halben Stunde:

66,22.

In der folgenden Tabelle habe ich von diesen drei nur die letzte Beobachtung unter No. 11 aufgenommen.

Tabelle X. Wasserstoff.

	b_1	b_2	t_1	t_2	u_1	u_2	T	v_0	V_0
1.	745,61	753,71	11,1	13,9	0,753	27,679	182,35	66,19	65,04
2.	745,61	753,87	11,1	14,0	"	"	182,2	66,21	"
3.	745,61	754,40	11,1	13,8	"	"	183,0	66,22	"
4.	745,25	754,40	9,1	13,8	"	"	183,0	66,30	"
5.	745,25	751,36	9,1	11,0	"	"	183,4	66,20	"
6.	745,25	751,47	9,1	11,07	"	"	183,4	66,21	"
7.	745,25	751,65	9,1	11,22	"	"	183,4	66,21	"
8.	745,25	753,66	9,1	12,50	"	"	183,65	66,30	"
9.	745,66	751,47	10,9	11,07	"	"	183,4	66,13	"
10.	745,25	753,71	9,1	13,9	"	"	182,35	66,27	"
11.	745,66	753,66	10,9	12,50	"	"	183,65	66,22	"
12.	745,66	754,40	10,9	13,8	"	"	183,0	66,24	"
13.	745,66	753,71	10,9	13,9	"	"	182,35	66,16	"
14.	745,61	751,47	11,1	11,07	"	"	183,4	66,14	"

Das Mittel aus diesen Beobachtungen ist 66,21. Subtrahirt man davon das wirkliche Volumen $V_0 = 65,04$, so findet man die bei der Erwärmung von 0° bis 180° freigewordene Gasmenge = 1,17 ccm, was eine Verdichtung von 0,0007 ccm auf 1 qcm bei 0° ergibt.

Zuletzt wurde die Verdichtung der Luft noch einmal aus einer grossen Anzahl von Beobachtungen und mit grosser Sorgfalt bestimmt, um dieselbe mit den für den Wasserstoff erhaltenen Werthen unmittelbar zu vergleichen.

Folgende Tabelle enthält 15 Beobachtungen, welche mit Ausnahme der ersten sehr übereinstimmende Zahlen liefern.

Tabelle XI. Luft.

	b_1	b_2	t_1	t_2	u_1	u_2	T	v_0	V_0
1.	754,20	758,30	11	9,4	0,753	27,679	182,55	66,21	65,04
2.	754,20	763,85	11	12,65	"	"	182,80	66,58	"
3.	754,20	764,00	11	12,8	"	"	182,75	66,57	"
4.	754,55	763,85	7,9	12,65	"	"	182,80	66,48	"
5.	754,55	762,18	7,9	11,2	"	"	182,53	66,55	"
6.	754,54	762,18	9,25	11,2	"	"	182,53	66,57	"
7.	754,20	763,02	11	11,05	"	"	182,90	66,79	"
8.	754,55	763,02	7,9	11,05	"	"	182,90	66,69	"
9.	754,20	762,18	11	11,2	"	"	182,53	66,63	"
10.	754,54	763,02	9,25	11,05	"	"	182,90	66,71	"
11.	754,54	763,60	9,25	11,3	"	"	182,85	66,74	"
12.	754,54	763,85	9,25	12,65	"	"	182,80	66,52	"
13.	755,12	763,02	7,8	11,05	"	"	182,90	66,33	"
14.	755,12	761,46	7,8	10,85	"	"	182,70	66,54	"
15.	755,12	761,98	7,8	11,2	"	"	181,80	66,54	"

Der aus obigen Beobachtungen erhaltene Werth von v_0 ist 66,54. Da $v_0 = 65,04$, so folgt daraus, dass 1,50 ccm auf der ganzen Oberfläche bei 0° verdichtet waren, oder auf 1 qcm 0,000 895 ccm.

Das wahre Volumen V_0 des Ballons wurde nach diesen letzteren Versuchen mit grösster Sorgfalt bestimmt, indem man ihn mit destillirtem Wasser auskochte und vollständig gefüllt wog. Man erhielt das Volumen $V_0 = 65,04$, das ich bereits in den letzten Tabellen aufgenommen habe.

Resultate. Fassen wir die erhaltenen Resultate zusammen, so finden wir, dass von:

1,6752 qm

Glasoberfläche sich bei der Erwärmung

von 0° bis 180°	Wasserstoff	1,17 ccm
" " "	Luft	1,50 "
" " "	Kohlensäure	1,70 "
" " "	Schweflige Säure	2,53 "
" " "	Ammoniak	3,69 "
" 0° " 100°	Ammoniak	2,42 "

löslösen, oder auf 1 qcm Oberfläche sich

von 0° bis 180°	Wasserstoff	0,000 700 ccm
" " "	Luft	0,000 895 "

von 0° bis 180°	Kohlensäure	0,001 015 ccm
" " "	Schweflige Säure	0,00151 "
" " "	Ammoniak	0,00221 "
" 0° " 100°	Ammoniak	0,00147 "

loslösen. Endlich finden wir für den Ausdehnungscoefficienten des Ammoniakgases bei constantem Drucke

zwischen 0° und 100° $\alpha = 0,003\ 802$

" 0° und 180° $\alpha = 0,003\ 797$.

Magnus findet, dass auf 1 qcm Oberfläche sich von 0° bis 100° 0,0008 ccm schwefliger Säure ablösen; nach meinen Beobachtungen ist die von 0° bis 180° sich ablösende Gasmenge = 0,00151 ccm.

Nimmt man an, die Menge der sich ablösenden schwefligen Säure sei der Temperatur proportional, so erhält man aus dieser Zahl 0,00151, welche für die Temperaturdifferenz von 0° bis 180° gilt, für die auf 1 qcm zwischen 0° und 100° sich ablösende Gasmenge 0,00085, welche Zahl mit der von Magnus angegebenen 0,0008 übereinstimmt. Letzterer glaubte, dass bei 100° keine verdichtete Gasschicht auf der Glasoberfläche vorhanden ist. Dass diese Hypothese aber nicht wohl begründet ist, zeigen meine Versuche am Ammoniak.

Untersuchen wir noch, ob die oben angegebene Verdichtung des Ammoniaks auf den Glaswänden einen Einfluss auf den ermittelten Ausdehnungscoefficienten dieses Gases bei constantem Drucke ausüben kann.

Der angewandte Ballon hatte eine innere Oberfläche von circa 178 qcm, von welcher beim Erhitzen von 0° auf 180° sich 0,393 ccm Gas ablösten.

Hierbei aber kam infolge der Ausdehnung das Gas mit der innern Wand der Manometerröhre in Berührung, welche eine von 0° nicht sehr verschiedene Temperatur besass und eine Oberfläche von circa 128,9 qcm hatte.

Vernachlässigen wir den Unterschied der Anfangstemperatur 0° des Ballons und der Endtemperatur der Manometerröhre t_2 die niemals 11° überstieg, so condensirt sich auf dieser Oberfläche ebenso viel Gas, wie sich von der

gleichen Oberfläche des Ballons abgelöst hatte. Die Gasmenge hat also beim Erwärmen auf 180° um $(178 - 128,9 =) 49,1 \times 0,00221 = 0,11$ ccm zugenommen, welche von dem in der Manometerröhre beobachteten Volumen abzuziehen sind.

Nehmen wir z. B. in Tabelle VII die Beobachtung 8, welche einen dem Mittelwerthe sehr genäherten Werth des Ausdehnungscoefficienten gibt, und führen wir die Correction aus, so erhalten wir für letzteren:

$$\alpha = 0,003\,788.$$

Berechnet man in analoger Weise die Aenderung, welche der Ausdehnungscoefficient zwischen 0° und 100° erfährt, indem man beachtet, dass die hier in Betracht kommende Oberfläche $= 178 - 82 = 96$ qcm ist, so hat man 0,141 von dem beobachteten Volumen in der Manometerröhre abzuziehen.

Thun wir dies bei der fünften Beobachtung der ersten Reihe Tabelle VI, so erhalten wir:

$$\alpha = 0,003\,790.$$

Eine einfache Ueberlegung zeigt aber, dass diese Correction nicht ganz richtig ist und nur für den Fall gelten kann, wo die Manometerröhren die Temperatur 0° haben und die innere Fläche derselben von jeder anhaftenden Gasschicht vor der Berührung mit dem Gase befreit worden wäre. Hier ist dies nicht der Fall.

Die Erfahrung zeigt in der That, dass zwischen Quecksilber und Glas doch immer eine Gasschicht vorhanden sein kann, wenn das Glas vorher nicht stark erhitzt worden ist. Ob jene Gasschicht durch das Hinzutreten des Quecksilbers nicht etwas modificirt wird, ist nicht bekannt. Wir wollen aber unter der Voraussetzung, dass keine solche Aenderung eintrete, die durch das Freiwerden des auf dem Glase verdichteten Ammoniaks hervorgebrachte Aenderung des Ausdehnungscoefficienten bei den beiden bereits erwähnten Beobachtungen berechnen.

Die in Betracht kommende Fläche ist die des Ballons

= 178 ccm. Es ergibt sich demnach aus der Beobachtung 8 Tabelle VII zwischen 0° und 180° :

$$\alpha = 0,003\,775$$

und zwischen 0° und 100° bei der Beobachtung 5, Tabelle VI:

$$\alpha = 0,003\,778.$$

Berücksichtigt man aber, dass sich letztere Beobachtung von dem Mittelwerthe um 0,000 002 Einheiten unterscheidet, so hat man, um den Mittelwerth zu erhalten, diesen Bruch abzuziehen und findet:

$$\alpha = 0,003\,776.$$

Es wären demnach die Ausdehnungscoefficienten von 0° bis 100° und von 0° bis 180° fast einander gleich, und die beobachtete Aenderung einzig und allein dem Einflusse der Vaporhäsion zuzuschreiben.

Es fragt sich, ob dies nicht auch bei anderen Gasen der Fall ist.

Bestimmen wir die Ausdehnung der Luft mit Hülfe eines Regnault'schen Ballons von kugelförmiger Gestalt und einem Inhalt = 320 ccm, so ergibt sich daraus der Durchmesser = 8,486 und die Oberfläche = 226 qcm.

Nehmen wir an, dass die sich ablösende Gasmenge zwischen 0° und 180° mit der Temperatur proportional zunehme, so werden sich von 0° bis 100° auf 1 qcm Oberfläche 0,0005 ccm ablösen, also auf 226 qcm 0,112 ccm, welche von dem nach der Ausdehnung beobachteten Volumen des Gases in der Manometerröhre abzuziehen sind. Jenes Gasvolumen ist aber bei 0° 85,912, also nach Subtraktion der 0,112 ccm abgelösten Gases 85,800. Berechnet man wiederum aus dieser Zahl den Ausdehnungscoefficienten der Luft, so findet man:

$$\alpha = 0,003\,665,$$

statt der angenommenen 0,003,670.

Ich habe dieses Beispiel durchgeführt um zu zeigen, dass die Vaporhäsion bei allen Bestimmungen der Ausdeh-

nungscoefficienten nicht unbedeutende Fehler verursachen kann.

Die Correction dieser Fehler erfordert aber eine genaue Kenntniss der Aenderungen, welche die verdichteten Gas-schichten mit der Temperatur erfahren, wie sie nur durch eine ausgedehnte Untersuchung erlangt werden könnte.

Obgleich die vorliegenden Versuche nur einige Andeutungen über die erwähnten Aenderungen geben, so können sie doch zur Bestimmung der absoluten Ausdehnungscoefficienten bei constantem Drucke zwischen den Temperaturen 0° und 180° dienen.

Indem ich auf den bereits angeführten kugelförmigen Ballon von 320 ccm Inhalt und 226 qcm Oberfläche die Correction bezog, fand ich folgende Werthe von α für die verschiedenen untersuchten Gase.

Ausdehnungscoefficienten bei constantem Drucke
zwischen 0° und 180° .

Nach Regnault.		Nach der Correction.
Luft	0,003 670	0,003 664
Wasserstoff.	0,003 661	0,003 657
Kohlensäure	0,003 705	0,003 698
Schweflige Säure	0,003 814	0,003 804

Die für das Ammoniak erhaltenen Werthe sind
 zwischen: 0° und 100° 0,003 802 | 0,003 776
 0° und 180° 0,003 797 | 0,003 775

Behufs einer theoretischen Begründung der Gesetze der Adhäsion der Gase auf der Oberfläche der festen Körper nimmt O. E. Meyer¹⁾ an, dass bei dem Auftreffen der sich bewegenden Gasmoleküle auf die Wände des Gefässes nur diejenigen haften bleiben, deren Energie kleiner ist, als eine bestimmte Grösse. Hiernach sollen

1) Kinetische Theorie der Gase. p. 308. Breslau 1877.

die Mengen verschiedener Gase, welche auf der Oberfläche eines festen Körpers verdichtet werden, direct proportional der Quadratwurzel aus der Dichtigkeit, oder umgekehrt proportional den Moleculargeschwindigkeiten seien.

Die absorbirten Mengen sind freilich so klein, dass die Ableitung eines allgemeinen Gesetzes aus den Beobachtungen auf grosse Schwierigkeiten stösst; indess ist doch aus der pag. 24 angeführten Tabelle ohne weiteres ersichtlich, dass sie sich dem erwähnten Gesetze nicht ausschliessen.

Für die mir von seiten der Herren Professoren Dr. G. und E. Wiedemann bei Ausführung dieser Arbeit in reichem Maasse zutheil gewordene Anregung und Hülfe sage ich an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank.

Physikal.-chemisches Laboratorium der Univ. Leipzig.

II. *Ueber die Natur der Absorption der Gase;* *von Sigmund v. Wroblewski.*

§ 1. Vor über 70 Jahren stellte Dalton¹⁾ die Behauptung auf, dass die Gase, wenn sie von Flüssigkeiten, wie z. B. von Wasser absorbirt werden, nur mechanisch in den letzteren eingeschlossen bleiben, ohne dabei irgend eine Eigenschaft, die ihnen als Gasen zukommt, zu verlieren. Dieser Anschauung über die Natur der Absorption steht eine noch ältere gegenüber — die chemische —, welche diese Erscheinung als Folge einer Affinität zwischen Gasen und Flüssigkeiten betrachtet und z. B. die Absorption von CO_2 und N_2O durch Wasser durch die Bildung von H_2CO_3

1) A new System of chemical philosophy. Manchester, I. p. 197—208. 1808.

und HNO erklärt. Seit der Zeit der Aufstellung dieser beiden Hypothesen suchte man sie immer mit Hülfe der statischen Methoden zu prüfen, d. h. durch Bestimmung des Verhältnisses, in welchem der absorbirte und der absorbirende Körper bei den gegebenen Bedingungen sich das Gleichgewicht halten, oder mit anderen Worten, durch Bestimmung der Absorptionscoëfficienten. Mackenzie, welcher kürzlich die Absorption der Kohlensäure durch wässerige Salzlösungen auf diesem Wege am eingehendsten untersuchte, sagt am Schlusse seiner werthvollen Abhandlung, dass es an der Hand vorliegender Beobachtungen gewagt wäre, die Frage „ob die Absorption überhaupt eine rein physikalische Erscheinung ist, oder ob sie in das Gebiet der sogenannten chemischen Erscheinungen gehört“¹⁾ jetzt schon zu lösen.

Neben diesen beiden Hypothesen ist noch eine dritte, von Graham aufgestellte zu erwähnen, nach welcher die Gase in den flüssigen Zustand übergehen, wenn sie von Körpern wie Flüssigkeiten, Kautschuk oder Metalle absorbirt werden.²⁾ Sie stützt sich einerseits auf die bereits durch Mitchell gemachte Bemerkung, dass die Kautschukmembranen für diejenigen Gase am meisten durchdringlich sind, welche am leichtesten flüssig gemacht werden können und am löslichsten sind; andererseits auf zwei Vorstellungen Graham's: 1) dass ein Körper im flüssigen Zustande leichter durch die Poren eines andern Körpers dringt als im gasförmigen³⁾ und 2) dass Flüssigkeiten und Colloide, wie Kautschuk, gar keine Poren haben und sogar in der dünnsten Schicht für Gase als solche undurchdringlich sind.⁴⁾ Ohne diesen Uebergang in den flüssigen Zustand — was theilweise durch die chemische Affinität zwischen der absorbirenden Substanz und dem Gase begünstigt

1) Wied. Ann. I. p. 451. 1877.

2) Pogg. Ann. CXXIX. p. 549—551, 566—567, 576—577, 600. 1866. CXXXIV. p. 329—330. 1866.

3) Pogg. Ann. CXXIX p. 557, 601, 604. 1866.

4) Ibid. p. 557—558, 566—567. 1866.

werd
gang
Un
ding
Hab
schu
Dur
keit
Wei
er i
not
take

der
dass
kom
Met
weg
Bew
brei
im
dies
soll
von
Der
erk

der
wel
gan
folg
geg
ein

XIV

werden kann oder soll — ist nach Graham der Durchgang eines Gases durch eine solche Substanz unmöglich. Um diese Vorstellung theilweise zu umgehen, hat neuerdings J. Clerk-Maxwell in einem Aufsatz¹⁾ über meine Habilitationsschrift²⁾ diese Hypothese im Bezug auf Kautschuk so zu interpretiren versucht, dass Absorption und Durchgang der Gase einfach auf der chemischen Thätigkeit des Kautschukes beruhen. Im Bezug auf Art und Weise, wie ein Gas sich im Kautschuk verbreitet, bemerkt er in der 5. Auflage „Theory of Heat“ (p. 278) „that it is not through pores in the ordinary sense that the motion takes place“.

Meine vierjährigen Untersuchungen auf dem Gebiete der Diffusion führten mich allmählich zur Ueberzeugung, dass man der Lösung der Absorptionsfrage viel näher kommen wird, wenn man die bis jetzt benutzten statischen Methoden verlassend, den kinematischen Untersuchungsweg einschlägt, d. h. wenn man aus dem Studium der Bewegungserscheinungen, welche die Gase bei der Verbreitung in absorbirenden Substanzen zeigen, die Schlüsse im Bezug auf den Zustand zieht, in welchem sie sich in diesen Substanzen befinden. In diesen Untersuchungen sollen sämtliche Classen der Absorptionerscheinungen von diesem Gesichtspunkte aus experimentel studirt werden. Der zunächst folgende Theil dieser Arbeit behandelt und erklärt die Erscheinungen im Kautschuk.

§ 2. Zur Bestimmung der Constante der Verbreitung der Gase D im Kautschuk habe ich meinem Diffusiometer, welches ich vor einigen Jahren zum Studium des Durchganges der Gase durch Kautschukmembranen construiert³⁾, folgende aus der Taf. I Fig. 3 leicht zu ersehende Form gegeben. Der obere Theil des Apparates a , welcher aus einer kreisförmigen Messingfassung besteht und ein messin-

1) Diffusion of Gases through absorbing Substances. Nature, XIV. p. 24—25. 1876.

2) Pogg. Ann. CLVIII. p. 539—568. 1876.

3) Ibid. p. 545—548. 1876.

genes, mehrere Hundert Löcher zählendes Diaphragma nebst einer darauf gespannten Kautschukmembran trägt, ist derselbe wie bei dem a. a. O. beschriebenen Apparate. Ich brauche deshalb hier auf seine Einrichtung, Dimensionen und die Befestigungsart der Membran nicht näher einzugehen. *b* ist ein Olivenölmanometer von der Art, wie ich es in einer frühern Arbeit beschrieben habe.¹⁾ Die Maassröhre *c*, welche oben ein sehr empfindliches kleines Thermometer *d* enthält, steht mittelst des Kautschuk-schlauches *e* in Verbindung mit dem auf der gezahnten Stange *f* verschiebbaren und theilweise mit Quecksilber gefüllten Gefässe *g* und ist mit einer früher zu einem Geissler'schen Thermometer gehörenden, in Zehntelgrade getheilten Milchglasscala *h* versehen. Der Raum des Maassröhrenstückes von der Länge eines Grades der Scala beträgt bei 14,7° C. 0,2095 ccm. Da noch Zwanzigstel des Grades dieser Scala ohne Schwierigkeit sich ablesen lassen, so kann eine Volumenänderung des in der Maassröhre enthaltenen Gases bis auf 0,01 ccm bestimmt werden. Auf die Mitte der Membran wird ein 0,1 cm hoher kreisförmiger, dünner Messingring gelegt, dessen innerer Mantel den zur Diffusion bestimmten Theil der Fläche der Membran einschliesst. Auf der äussern Seite des Ringes wird die Membran durch einen Ueberzug mit Kitt für das Gas undurchdringlich gemacht. Die Diffusionsfläche betrug immer 12,472 qcm.

Um den Apparat mit dem zu untersuchenden Gase zu füllen, wird durch die entsprechende Stellung des Gefässes *g* das Quecksilber in der Maassröhre so hoch gestellt, dass es bis zur Manometerröhre *b* reicht. In dem Maasse, als man das Gas durch den Glashahn *i* einlässt, entweicht die Luft aus dem Apparate durch das Manometer. Ist die ganze Luft vertrieben und das Olivenöl mit dem heraus-tretenden Gase vollständig gesättigt, so senkt man das Quecksilber, wobei der untere Theil der Maassröhre mit dem Gase sich füllt. Nachdem der Hahn *i* geschlossen

1) Wied. Ann. II. p. 486. 1877.

word
Quec
such
Läng
Oliv
des d
der
phär
dure
kenn

bran
man
silbe
Wor
cien
Gas
men
fläch

(1)

wo
beid
Con
des
dire
Atr
nur
frei
Ver
so

wol
dur
Qu

worden ist, bringt man durch die passende Stellung des Quecksilbers die Olivenölsäule auf die Marke k . Die Versuche ergaben, dass das Gas durch diese Säule, deren Länge sowohl oberhalb, wie unterhalb des Niveaus des Olivenöles etwa 2 cm beträgt, und die bis zu dem Boden des das Oel enthaltenden Gefässchens l reicht, für die Dauer der Versuche absolut luftdicht von der äussern Atmosphäre abgesperrt bleibt. Das Herausdiffundiren des Gases durch die Membran lässt sich sofort am Manometer erkennen.

Hat man im Apparate ein Gas, für welches die Membran vielmal durchdringlicher ist als für die Luft, und hält man es durch das Emporschrauben des Gefässes mit Quecksilber g unter einem constanten Drucke (oder mit anderen Worten bleibt während des Versuches der Sättigungscoefficient S constant), so ist den Gesetzen der Verbreitung der Gase in den absorbirenden Substanzen zufolge die Gasmenge Q , welche während der Zeit t durch die Membranfläche Ω hindurchgeht, gleich:

$$(1) \quad Q = \Omega D S \frac{u_1 - u_2}{x} t,$$

wo x die Dicke der Membran, u_1 und u_2 die Sättigung auf beiden Seiten der letztern, und D die zu bestimmende Constante bedeuten. Da die Membran auf der dem Innern des Apparates zugekehrten Seite mit dem herausdiffundirenden Gase gesättigt bleibt, so ist $u_1 = 1$. Enthält die Atmosphäre das herausdiffundirende Gas gar nicht oder nur geringe Spuren von ihm, und ist die Constante der freien Diffusion für das betreffende Gas und die Luft im Vergleiche zu der Constante D im Kautschuk sehr gross, so ist $u_2 = 0$. Weiter ist:

$$Q = \frac{v}{1 + \alpha \Theta} \cdot \frac{p}{76} \quad S = A_\Theta \cdot \frac{p}{76} \quad \text{und} \quad x = \frac{m}{\rho \Omega},$$

wobei bedeuten: v das Volumen der Maassröhre, welches durch das seit dem Beginne des Versuches aufsteigende Quecksilber ausgefüllt wird; Θ die Temperatur des Gases;

α seinen Ausdehnungscoefficienten; A_θ den Absorptionscoefficienten der Kautschukmembran für das betreffende Gas bei der Temperatur θ ; p den Druck (in Centimetern Quecksilber), unter welchem das Gas sich im Apparate befindet; m das Gewicht des Membranstückes, durch welches das Gas diffundirt und ρ das specifische Gewicht der Membran. Setzt man diese Werthe in (1), so erhält man:

$$(2) \quad D = \frac{vm}{\Delta^2 \rho A_\theta (1 + \alpha \theta) t}.$$

Diese Formel setzt, wie gesagt, voraus, dass die Durchdringlichkeit der Membran, welche dem Ausdrucke DS proportional ist, für das aus dem Apparate herausdiffundirende Gas sehr gross ist im Vergleiche zu derjenigen für die atmosphärische Luft. Ist dies nicht der Fall, so muss die Gegendiffusion der Luft in Betracht gezogen werden. Beschränkt man die Dauer des Versuches, und gibt man der Maassröhre solche Dimensionen, dass die während des Versuches hineindiffundirende Luft, dank dem grossen Werthe der Constante der freien Diffusion, nicht im Stande ist, den Partialdruck des herausdiffundirenden Gases im Apparate merklich zu ändern, so genügt den Versuchen die eben so leicht aufstellbare Formel:

$$(3) \quad D = \frac{vm}{\Delta^2 \rho A_\theta (1 + \alpha \theta) t} + D' \frac{A'_\theta}{A_\theta},$$

wo D' die Verbreitungsconstante und A'_θ den Absorptionscoefficienten der Luft bedeuten.

Beide Formeln (2) und (3) zeigen, dass zur Bestimmung von D die Kenntniss des Absorptionscoefficienten nöthig ist, dessen Ermittlung die Gültigkeit des Henry-Dalton'schen Absorptionsgesetzes auch für Kautschuk voraussetzen muss. Diese Gültigkeit ergibt sich aus meinen bereits citirten Versuchen über den Durchgang der Gase durch Kautschukmembranen, durch welche ich gezeigt habe, dass bei den Druckdifferenzen zwischen 74 und 2 cm Q.-Dr. die hindurchgehende Gasmenge dem wirksamen Drucke des Gases auf die Membran proportional ist. Ein Blick auf die Gleichung (1) zeigt, dass dies nur in dem Falle möglich

ist, wenn der Sättigungscoëfficient dem Drucke proportional ist, oder mit anderen Worten, wenn das Henry-Dalton'sche Gesetz innerhalb der angegebenen Grenzen auch für Kautschuk Gültigkeit behält.

Das von mir construirte und in Taf. I Fig. 4 abgebildete Absorptiometer besteht in allen seinen Theilen aus Glas. *a* ist eine 50 ccm fassende Maassröhre, welche in Zehntel-Cubikcentimeter getheilt ist und noch Hundertstel-Cubikcentimeter abzulesen gestattet; *b*, *c* und *d* sind Glashähne; *e* ein Raum, welcher zur Aufnahme des Kautschukes dient und durch einen luftdicht schliessenden Glasstöpsel von unten verschlossen wird. Um einen Begriff von den Dimensionen des Apparates zu geben, will ich anführen, dass bei dem grossen Apparate, den ich für das Wasserstoffgas geblasen habe, der Raum *e* mit der Bohrung des Glashahnes *d* 67,96 ccm bei 15,6° C., und der durch die Hähne *b*, *c* und *d* eingeschlossene Raum 90,267 ccm bei 12,7° C. fasste. (Für Gase, wie Stickstoffoxydul und Kohlensäure, deren Absorptionscoëfficient gross ist, reichte ein bedeutend kleinerer Apparat aus.) Der Apparat steht in einer Glasschale *g* mit Quecksilber und wird durch einen Halter *h* in verticaler Lage gehalten. Seine Benutzung ist sehr einfach. Die zu untersuchende Kautschukmembran, deren specifisches Gewicht man vorher bestimmt hat, wird in Streifen von circa 10 cm Länge und 1,5 cm Breite geschnitten, getrocknet, gewogen und in den Raum *e* hineingebracht. Für den Wasserstoff nahm ich etwa 20 g Kautschuk, sodass sein Volumen noch nicht ein Drittel des Raumes *e* ausfüllte; für Gase, wie Stickstoffoxydul und Kohlensäure genügt von dieser Menge die Hälfte, ja sogar ein Drittel oder Viertel. Der Apparat wird zuerst durch den Hahn *c* in Verbindung mit der Jolly'schen Quecksilberluftpumpe gesetzt und leer gepumpt. Dann wird sowohl der Hahn *d* wie *c* geschlossen, der Apparat von der Pumpe getrennt, ein Tropfen Wasser auf den Boden der Röhre *i* oberhalb des Hahnes *c* hineingeführt und das zu untersuchende Gas von oben in den durch die Hähne *b*,

c und *d* eingeschlossenen Raum hineingelassen. Wird das Gas direct aus einem Gasentwicklungsapparate durch Aufsetzen des Kautschukschlauches genommen, so muss der Raum oberhalb des Hahnes *c* zuerst mit Quecksilber ausgefüllt werden und der Apparat so geneigt, dass das Quecksilber beim Oeffnen des Hahnes *c* in die Röhre *a* herunterfällt. Die weitere Benutzung des Apparates ergibt sich von selbst. Sind die eingelassene Gasmenge und der Druck, unter welchem sie sich befindet, gemessen worden, so wird der Hahn *d* aufgemacht, und nach dem Verlaufe von 3 bis 12 Stunden die Gasmenge und der Druck wieder bestimmt. Die Bestimmungen werden erst dann gemacht, wenn das neben dem Apparate hängende, in Zehntel-Grade getheilte und durch das Fernrohr abzulesende Thermometer eine Temperatur angibt, welche sich nur um 1 oder 2 Zehntel-Grade von der Temperatur des Quecksilbers in der Schale *g* unterscheidet. Zur Berechnung des Absorptionscoëfficienten, welche nach der bekannten Formel¹⁾ geschieht, wird das Mittel von diesen beiden Temperaturen genommen.

Der Apparat gestattet, mit grösster Leichtigkeit die Abhängigkeit des Absorptionscoëfficienten von der Temperatur zu bestimmen, was dadurch erreicht wird, dass man ihn, ohne das eingelassene Gas und die Kautschukmenge gewechselt zu haben, succesiv in Zimmer von verschiedenen Temperaturen stellt. Der Glashahn *b* wird jedesmal geschlossen, wenn der Apparat, nachdem er die gewünschte Temperatur angenommen hat, vor das Kathetometer auf seinen alten Platz zurückgestellt werden soll. Der Apparat gestattet eben so, ohne die einmal hineingebrachte Kautschukmenge gewechselt zu haben, Bestimmungen mit verschiedenen Mengen eines und desselben Gases oder mit verschiedenen Gasen auszuführen. Zu diesem Zwecke werden zuerst alle Hähne aufgemacht, das Quecksilber herausgelassen, dann der Hahn *d* geschlossen, *b* und *c* herausgenommen, der ganze Apparat mit Ausnahme von

1) Bunsen: Gas. Methoden. 2. Aufl. p. 193.

dem den Kautschuk enthaltenden Raume *e* mit Alkohol und Aether von Spuren des Wassertropfens gereinigt, ausgeblasen, und nachdem man jetzt alle drei Hähne frisch gefettet und wieder eingesetzt hat, wird der Apparat aufs neue leer gepumpt. Die Bestimmungen, die ich abwechselnd mit Wasserstoff und Luft gemacht habe, zeigten, dass der Druck des im Kautschuk beim Leerpumpen zurückbleibenden Gases nur durch Hundertstel eines Millimeters Q.-Dr. gemessen werden kann, was gleichzeitig die Grenze der Leistungsfähigkeit der Jolly'schen Pumpe ist.

§ 3. Zu den Versuchen wurde rother vulcanisirter Kautschuk von etwa $\frac{1}{3}$ mm Dicke benutzt. Dieser Kautschuk war schon vor $4\frac{1}{2}$ Jahren angeschafft; er hat sein frisches Aussehen vollständig und den dem frischen Kautschuk eigenthümlichen Geruch im beträchtlichen Grade verloren. Beim Spannen über das Diaphragma des Diffusiometers wurde er so weit ausgedehnt, dass seine Dicke nur einige Tausendstel eines Centimeters betrug. Sein specifisches Gewicht betrug, nachdem ein 2,38371 g schweres Stück Kautschuk eine Viertelstunde im kochenden Wasser sich befand und dann im kalten Wasser abgekühlt wurde, bei $15,2^{\circ}$ C. 1,0267. Nach dem nochmaligen, $\frac{3}{4}$ Stunde dauernden Kochen desselben Stückes ergab sich das spec. Gewicht bei 15° C. zu 1,02701. Zur Berechnung aller nachstehenden Versuche wurde das Mittel aus diesen beiden Bestimmungen 1,02685 genommen. Da die zur Lösung der zu untersuchenden Frage dienenden Versuche bei den Temperaturen angestellt waren, die sich nur wenig von der Temperatur von 15° entfernen, so wurde die Aenderung des specifischen Gewichtes des Kautschukes mit der Temperatur bei allen nachfolgenden Berechnungen ausser Acht gelassen.

Das zu den Versuchen benutzte Stickstoffoxydul wurde im flüssigen Zustande von „C. Ash and Sohn“ in Berlin bezogen. Die Kohlensäure wurde aus reinem doppeltkohlensauren Natron und reiner, sehr verdünnter Schwefelsäure, der Wasserstoff electrolytisch entwickelt.

Von den nächstfolgenden Absorptionsversuchen sind die zu jeder Reihe gehörenden mit einer und derselben Gasmenge angestellt worden und zwar in der Reihenfolge wie die Nummer der Versuche.

Versuche mit Stickstoffoxydul.

I. Reihe. Kautschukmenge: 10,03922 g.

Nr.	Temperatur	Absorptionscoefficient		Diff.
		beobachtet	berechnet	
4	6,7	1,7639	1,7776	+ 0,0137
2	7,125	1,7396	1,7663	+ 0,0267
1	10,525	1,6587	1,6756	+ 0,0169
3	14,3	1,5796	1,5750	- 0,0046

II. Reihe. Kautschukmenge: 11,3251 g.

7	5,325	1,8453	1,8142	- 0,0311
5	9,35	1,7098	1,7069	- 0,0029
6	12,05	1,6391	1,6350	- 0,0041

III. Reihe. Kautschukmenge: 12,47135 g.

9	4,6	1,8391	1,8335	- 0,0056
8	11,8	1,6409	1,6416	+ 0,0007
10	19,275	1,4464	1,4424	- 0,0040

Allen diesen Versuchen genügt also die Interpolationsformel:

$$A_{\theta} = 1,9561 - 0,026\,649 \cdot \theta.$$

Versuche mit Kohlensäure.

I. Reihe. Kautschukmenge: 11,62699 g.

Nr.	Temperatur	Absorptionscoefficient		Diff.
		beobachtet	berechnet	
3	6,2	1,1634	1,1802	+ 0,0168
1	10,4	1,1075	1,1140	+ 0,0075
2	15,09	1,0355	1,0402	+ 0,0047
4	20,825	0,9379	0,9498	+ 0,0119

II. Reihe. Kautschukmenge: 11,36648 g.

6	7,05	1,1700	1,1669	- 0,0031
7	10,665	1,1186	1,1099	- 0,0087
5	11,35	1,1044	1,0991	- 0,0053

III. Reihe. Kautschukmenge: 11,39208 g.

9	8,925	1,1411	1,1373	- 0,0038
8	12,05	1,1020	1,0881	- 0,0139
10	18,025	1,0027	0,9939	- 0,0088

Die beobachteten Werthe lassen sich also durch die Interpolationsformel:

$$A_\theta = 1,2779 - 0,015\,757 \cdot \theta$$

darstellen.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass die Absorptionscoefficienten des Kautschukes für Gase in den untersuchten Grenzen lineare Functionen der Temperatur sind, und dass sie bei Stickstoffoxydul und Kohlensäure mit der Zunahme der Temperatur abnehmen. Der Absorptionscoefficient für Stickstoffoxydul ist meines Wissens nie bis jetzt bestimmt worden, derjenige für Kohlensäure einmal, und zwar durch Mitchell¹⁾, welcher ihn gleich eins gefunden haben soll, was meinen obigen Bestimmungen vollständig entspricht. Der Absorptionscoefficient für Wasserstoff ist ebenfalls nie bestimmt worden.²⁾ Sein Werth ergibt sich aus folgenden Versuchen.

Versuche mit Wasserstoff.

I. Reihe. Kautschukmenge: 20,3426 g.			III. Reihe. Kautschukmenge: 20,45535 g.		
Nr.	Temperatur	Absorptions- coefficient	Nr.	Temperatur	Absorptions- coefficient
1	10,72	0,064 327	5	11,45	0,061 243
2	11,5	0,065 332	6	13,2	0,071 785
II. Reihe. Dieselbe Kautschukmenge. Gas erneuert.			IV. Reihe. Kautschukmenge: 20,387 g.		
3	11,375	0,068 347	7	11,36	0,065 580
4	14,86	0,068 424	8	11,1	0,069 961

1) Nach Angabe von Odling in proceedings of the Royal Institution of Great Britain. VI. p. 45. (1870—1872.)

2) Im Jahre 1866 schrieb Graham: „Mehr als ein Versuch wurde gemacht, die Gegenwart von freiem Wasserstoffe in der Substanz des Kautschukes nachzuweisen, nachdem er einige Zeit in diesem Gase gewesen war, allein mit negativem Resultate.“ Pogg. Ann. CXXIX. p. 559—560. 1866. In der im Jahre 1868 erschienenen Arbeit (Pogg. Ann. CXXXIV. p. 329.) sagt er, dass eine Röhre von 2 mm Wanddicke, durch welche man eine Stunde lang hintereinander einen Strom von Wasserstoff und Kohlensäure leitete, 0,0113 Vol. Wasserstoff und 0,22 Vol. Kohlensäure zurückhielt. Daraus zieht er den Schluss, dass die Absorption des Wasserstoffes zu der der Kohlensäure im Verhältnisse wie 1 zu 20 steht.

IV. Reihe. Kautschukmenge: 20,387 g.			VII. Reihe. Kautschukmenge: 20,2373 g.		
Nr.	Temperatur	Absorptions- coëfficient	Nr.	Temperatur	Absorptions- coëfficient
9	13,2	0,083 812	17	11,7	0,074 436
10	11,05	0,069 457	18	11,5	0,079 307
11	10,9	0,070 968	VIII. Reihe. Dieselbe Kautschuk- menge. Gas erneuert.		
V. Reihe. Dieselbe Kautschukmenge. Gas erneuert.			19	12,6	0,074 892
12	10,4	0,070 162	20	14,85	0,075 958
13	12,15	0,067 644	IX. Reihe. Dieselbe Kautschuk- menge. Gas erneuert.		
14	11,55	0,064 722	21	13,5	0,075 907
VI. Reihe. Dieselbe Kautschuk- menge. Gas erneuert.			22	15,725	0,080 525
15	12,2	0,065 528	23	14,05	0,079 003
16	11,6	0,061 398	X. Reihe. Dieselbe Kautschuk- menge. Gas erneuert.		
			24	15,25	0,070 885
			25	11,7	0,059 670

(Mit der zu den Reihen IV—VI benutzten Kautschukmenge wurden zwischen den Reihen IV und V, V und VI die Bestimmungen des Absorptionscoëfficienten für Luft gemacht.) Da die Diffusionsversuche, zu deren Berechnung der Absorptionscoëfficient des Wasserstoffes ermittelt worden ist, bei den Temperaturen zwischen 12 und 15° C. angestellt waren, so wurden zuerst aus den Reihen II, IV, IX und X (für jede Reihe besonders) die Werthe von A_0 für 12, 14 und 15° berechnet; ebenfalls aus der Reihe III für 12 und 13 und aus der Reihe VIII für 13 und 15°, und jetzt wurde aus allen diesen Werthen folgende Formel:

$$A_0 = 0,02050 + 0,0040714 \cdot \theta$$

abgeleitet. Sie zeigt, dass der Absorptionscoëfficient für Wasserstoffgas mit der Zunahme der Temperatur zunimmt. Ich beabsichtige, dieses Verhalten des Wasserstoffes später einer ausgedehntern Untersuchung zu unterwerfen.

Aehnliches Verhalten scheint auch die atmosphärische Luft zu zeigen, deren Absorptionscoëfficient erheblich grösser ist, als derjenige für das Wasserstoffgas, wie man sich davon aus folgenden Zahlen überzeugen kann.

Versuche mit Luft.

Kautschukmenge: 20,387 g (dieselbe wie bei den Reihen IV—VI des Wasserstoffes).

Reihe	Nummer des Versuches	Temperatur	Absorptions- coefficient
I	1	11,51	0,10516
II	2	10,9	0,098116
III	3	12	0,11262

Kautschukmenge: 20,2373 g (dieselbe wie bei den Reihen VII—X des Wasserstoffes).

IV	4	11,625	0,10305
	5	14,9	0,11502
V	7	13	0,11203
	6	16,4	0,12126
	9	17,625	0,12525
	8	17,65	0,12695

(Zwischen den Reihen IV und V wurden Bestimmungen des Absorptionscoefficienten für Kohlensäure mit derselben Kautschukmenge angestellt.) Aus allen diesen Versuchen ist folgende Formel:

$$A_{\theta} = 0,06075 + 0,003757 \cdot \theta$$

berechnet worden. Die Absorptionscoefficienten der Bestandtheile der atmosphärischen Luft beabsichtige ich ebenfalls später zu bestimmen.

§ 4. In den nachfolgenden Tabellen, welche die Diffusionsversuche enthalten, haben die Buchstaben dieselbe Bedeutung wie in der Formel (2), nach welcher die Versuche zuerst berechnet worden sind. Die Volumina v , die in den Tabellen durch die den Graden der Scala entsprechenden Strecken ausgedrückt sind, müssen bei der Berechnung von D noch mit 0,2095 multiplicirt werden. Es wird angenommen, dass die Kautschukmembran immer dieselbe Temperatur θ hat, wie das herausdiffundirende Gas. Die benutzten Ausdehnungcoefficienten sind nach Jolly. Der Ausdruck $(1 + \alpha \theta) A_{\theta}$ wird zur Berechnung aller Ablesungen benutzt, die in der Klammer sich befinden, vor welcher er steht. Die Zeit t ist in Secunden vom Anfange des Versuches angegeben. Die Dimension von D ist $\frac{\text{Quadratcentimeter}}{\text{Secunde}}$.

Versuche mit Kohlensäure.

Membran I. Das Gewicht des Membranstückes, durch welches das Gas diffundirt, = 0,110 231 g; die Dicke = 0,008 607 cm; der Brigg'sche Logarithmus von $\frac{m}{\Omega^2 p} \cdot 0,2095$ beträgt 0,16004—4.

<i>N</i>	<i>v</i>	<i>t</i>	Θ	$(1 + a \Theta) A_0$	$10^{10} D$
I	1	239	13,3	1,12108	5395
	2	487	13,2	1,12165	5671
	2,97	739	—		5180
	4,74	1206	13,1	1,12228	4947
	5,75	1479	13,1		4893
II	0,85	205	13,2	1,12228	5341
	1,4	325	—		5548
	2,4	571	—		5413
	3,4	826	—		5302
	4,52	1121	13,2		5193
III	0,52	130	13,2	1,12228	5152
	1,6	387	—		5325
	2,1	517	—		5232
	3,6	875	13,1		5299
IV	0,6	164	13,05	1,12323	4708
	1,22	294	—		5340
	1,74	416	—		5383
	2,92	724	—		5190
	3,35	847	—		5090
	3,8	961	13,1		5089

Membran II. Gewicht = 0,07278 g; Dicke = 0,005 6827 cm. Es wurden aus sieben Versuchen, welche bei den Temperaturen zwischen 14,55 bis 12,13 angestellt waren, 47 Werthe von *D* berechnet, die sich durch die folgende, um 3 Proc. kleinere Werthe liefernde Formel:

$$(a) \quad D_{\Theta} = [1529 + 270 \cdot \Theta] 10^{-10} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$$

darstellen lassen. Diese Differenz ist den Fehlern zuzuschreiben, mit welchen die Bestimmung der Dicke der Membran verbunden ist.

Versuche mit Stickstoffoxydul.
 Membran II. Der Brigg'sche Logarithmus von
 $\frac{m}{\Omega^2 \rho} \cdot 0,2095$ beträgt 0,97975 - 5.

<i>N</i>	<i>v</i>	<i>t</i>	Θ	$(1 + \alpha \Theta) A_0$	$10^{10} D$
I	0,5	52	15,1	1,6407	5593
	1,02	98	15,2		6058
	2	186	—		6259
	2,8	261	—	1,63959	6245
	3,2	301	—		6188
	5,25	490	15,2		6236
II	0,5	49	15		5928
	1,2	116	15	1,64292	6010
	1,75	166	—		5985
	2,6	240	—		6293
	4,05	382	14,9	1,64403	6155
	4,81	454	14,8	1,64514	6147
III	1	102	13,9		5619
	2,1	220	14		5471
	3,17	319	—		5696
	3,65	372	—	1,66513	5624
	4,65	471	—		5659
	5,65	572	—		5662
	6,15	623	14		5658
IV	0,7	73	13,8		5482
	1,8	183	—	1,66955	5754
	2,6	266	13,8		5588
V	0,9	98	12,2		5142
	2,35	242	—		5437
	3,625	377	—		5383
	5,12	535	—	1,70474	5358
	5,82	612	—		5324
	6,9	727	—		5314
	7,9	835	—		5297
	9,6	1022	12,2		5259
VI	0,72	80	12,2		5039
	1,6	161	—		5564
	2,38	250	—		5330
	2,98	311	—		5365
	3,48	368	—		5294
	4,47	472	—	1,70474	5302
	5,42	578	—		5249
	6,12	658	—		5207
	7,17	773	—		5193
	7,72	827	—		5226
	8,42	926	—		5091
	9,37	1013	12,2		5179

<i>N</i>	<i>v</i>	<i>t</i>	Θ	$(1 + a \Theta) A_0$	$10^{10} D$
VII	1,05	108	12	1,70907	5429
	1,6	166	—		5382
	2,67	277	—		5383
	3,67	388	—		5282
	4,65	487	—		5332
	5,95	636	12		5224
	7,64	778	—		5484
	8,15	889	12,1		5119

Berechnet man für jeden Versuch die Mittelwerthe von D und Θ , so genügt allen diesen die Formel:

$$(b) \quad D_0 = \left[2175 + 253 \cdot \Theta \right] \cdot 10^{-10} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}.$$

Da mir viele Membranen entweder nach den abgeschlossenen Beobachtungsreihen beim Abnehmen (also ehe noch die Dicke bestimmt werden konnte) oder noch während der Versuche zersprangen, so wurden die mit ihnen angestellten Versuche auf folgende Weise berechnet. Ist z. B. eine Reihe Versuche mit Kohlensäure oder Stickstoffoxydul gemacht worden, so berechnet man zuerst die Werthe von D für die Versuchstemperaturen aus den Formeln (a) oder (b). Mit Hülfe dieser Werthe berechnet man für diese Membran eine Constante k , die durch die Gleichung:

$$(4) \quad k = \frac{D (1 + a \Theta) A_0 t}{v}$$

gegeben wird, und die dann zur Berechnung der Versuche mit anderen Gasen dient. Als Beispiel führe ich folgende Versuchsreihe an.

Membran III. Berechnung von k aus Versuchen mit Stickstoffoxydul.

<i>v</i>	<i>t</i>	Θ	$(1 + a \Theta) A_0$	<i>D</i>	<i>k</i>
2,95	126	13,2	1,68172	$5539 \cdot 10^{-10}$	0,000 039 78
4,35	179	—			— 38 33
5,55	229	—			— 38 43
7,55	312	—			— 38 49
9,3	383	—			— 38 36
10,75	445	—			— 38 56
11,95	498	13,3			— 38 82

im Mittel 0,000 038 68

Der zweite Versuch lieferte im Mittel aus acht Ablesungen 3774, der dritte im Mittel ebenfalls aus acht Ablesungen 3854. Daraus ergibt sich im Mittel $k = 0,000\ 038\ 65$. Die mit diesem Werthe berechneten Versuche lieferten für Kohlensäure:

D für $13,45^\circ$	im Mittel aus 9 Ablesungen	5150	} $\cdot 10^{-10}$
" "	13,28 " " " 10 "	5142	
" "	13,27 " " " 9 "	5096	

Die Formel (a) liefert für diese drei Temperaturen die Werthe 5167, 5121 und 5119.

Vergleicht man alle diese Werthe, so findet man, dass Stickstoffoxydul und Kohlensäure fast gleiche Constanten D haben. Zieht man jetzt die grosse Verschiedenheit der Absorptionscoefficienten des Kautschukes für beide Gase in Betracht, so sieht man gleich, dass die Constante D weder von der chemischen Natur des Gases, noch von dem Werthe des Absorptionscoefficienten abhängt. Sie kann in diesem Falle nur von physikalischen Eigenschaften der Gase abhängen, und da das specifische Gewicht die Haupteigenschaft ist, durch welche die Gase in physikalischer Hinsicht voneinander sich unterscheiden, so muss die Constante D vom specifischen Gewichte der Gase abhängig sein. Den Beweis dafür lieferten folgende

Versuche mit Wasserstoff.

Membran II.

N	v	t	Θ	$(1 + \alpha \Theta) A_0$	$10^9 D$
I	1,27	530	15,2	0,086 934	2631
	2,25	976	14,9	0,086 496	2543
	2,82	1246	—	—	2497
	4,09	1811	14,6	0,085 51	2521
II	0,48	184	14,8	0,08506	2927
	1,2	518	—	—	2599
	2,13	992	14,7	0,08483	2415
	3,68	1728	14,5	0,08438	2406
	4,19	1978	14,5	—	2396

N	v	t	Θ	$(1 + \alpha \Theta) A_0$	$10^9 D$
III	1	484	14,6	0,08416	2343
	1,8	849	14,5	0,08394	2410
	2,6	1215	14,4	0,08371	2440
	3,15	1465	—		2451
	3,8	1812	14,3	0,08349	2397
	4,31	2046	14,3		2408
IV	0,5	252	13,9	0,08096	2449
	1,02	506	—		2376
	1,55	802	—		2278
	2,11	1045	—		2380
	2,64	1295	—		2403
	2,95	1445	—		2406
	3,7	1812	—		2407
	4,35	2171	—		2362
	5,3	2644	—		2363
	5,85	2944	13,9		2342
V	0,55	244	13,9	0,08096	2657
	0,8	380	—		2482
	2,1	1041	13,9		2378
	2,825	1378	—		2417
	3,55	1736	13,8	0,08073	2417
	4,28	2087	—		2424
	5,3	2618	13,8	0,08051	2890
	6,5	3240	13,7		2378
VI	0,5	240	11,65	0,0706	2816
	1,05	550	11,8		2581
	2,05	1086	11,6		2552
	2,6	1355	—		2594
	3,39	1776	—		2580
	3,9	2063	11,6		2556
VII	1,37	717	11,5	0,07015	2599
	1,72	887	—		2638
	2,42	1258	—		2617
	2,92	1532	—		2581
	3,33	1804	11,5		2511
	3,91	2052	11,4	0,06993	2600

Membran III. (k , wie oben gesagt, aus den Versuchen mit Stickstoffoxydul) lieferte als:

D für 13,8 im Mittel aus 8 Ablesungen	2809	} $\cdot 10^{-9}$
" " 13,6 " " " 7	2543	
" " 13,3 " " " 5	2583	

Membran IV. (k berechnet aus den Versuchen mit Kohlensäure = 0,000 070 62) lieferte als:

D für	13,2	im Mittel aus	6	Ablesungen	2532	} $\cdot 10^{-9}$
" "	13,19	" " "	6	"	2523	
" "	13,01	" " "	7	"	2503	
" "	12	" " "	5	"	2560	

Membran V. (k berechnet aus den Versuchen mit Kohlensäure = 0,000 062 47) lieferte als:

D für	14,69	im Mittel aus	5	Ablesungen	2409	} $\cdot 10^{-9}$
" "	14,47	" " "	5	"	2493	
" "	14,4	" " "	4	"	2464	
" "	14,25	" " "	7	"	2407	

Die hier berechneten Zahlen für Wasserstoff und Stickstoffoxydul verhalten sich umgekehrt proportional wie die Quadratwurzeln aus den specifischen Gewichten der Gase. Diese Relation gestattet, die Gegendiffusion der Luft zu berücksichtigen und die Werthe von D nach der Formel (3) zu berechnen. Die Constante D für Luft lässt sich nämlich nicht gut direct beobachten. Da von den drei untersuchten Gasen die grösste Durchdringlichkeit dem Stickstoffoxydule zukommt, so ist D für dieses Gas durch die Gegendiffusion der Luft am wenigsten afficirt. Berechnet man deshalb mit Hülfe der Formel (b) und der obigen Relation D für Luft¹⁾ für 12° und 14° C. und

dann mit diesen Werthen den Ausdruck $\frac{D' A_g}{A_g}$ der Formel (3), so findet man für diese beiden Temperaturen:

D für	N_2O	56	62	} $\cdot 10^{-8} \frac{cm^2}{sec.}$
" "	CO_2	54	61	
" "	H	354	352	

1) Da die specifischen Gewichte des Sauerstoffes und Stickstoffes sich nur wenig voneinander unterscheiden, so ist hier erlaubt, die Gegendiffusion der Luft als eines homogenen Gases statt der Gegendiffusion ihrer Bestandtheile, Jedes für sich allein, in Betracht zu ziehen. Dies ist aber nicht mehr der Fall, sobald die Versuche von den Voraussetzungen, auf welchen die Formel (3) beruht, abweichen.

Stickstoffoxydul und Kohlensäure haben also fast gleiche Constanten; ein etwas grösserer Werth kommt dem Stickstoffoxydulo als einem specifisch leichtern Gase zu. Die Constante für diese beiden Gase nimmt mit der Temperatur zu und ist bei 10° C. 50 mal kleiner als D für Kohlensäure im Wasser¹⁾, und 300 000 mal kleiner als die Constante der freien Diffusion für Kohlensäure und Luft bei derselben Temperatur und demselben Drucke.

Nimmt man das Verhalten des Stickstoffoxydulo für normal an, so findet man, dass D für den Wasserstoff um ca. 27 Proc. grösser ist, als es sein würde, wenn die betreffende Constante genau der Quadratwurzel aus dem specifischen Gewichte des Gases umgekehrt proportional wäre. Es tritt hier also dieselbe Abweichung auf, welche Graham bei der Diffusion der Gase durch Graphitplatten beobachtet hat. Durch eine Platte von 0,05 cm Dicke diffundirte der Wasserstoff — wenn man das Verhalten der Luft als normal betrachtet — um 9 Proc. schneller, als es die obige Relation vorschreibt. Eine ähnliche Abweichung wurde beobachtet, wenn Wasserstoff statt in Luft in Sauerstoff oder Kohlensäure diffundirte.²⁾ Nimmt man an, dass diese Abweichung umgekehrt proportional dem specifischen Gewichte des Gases ist, so würde sie bei der oben erwähnten Graphitplatte für Wasserstoff im Vergleiche zu Stickstoffoxydul ca. 23 Proc. betragen. Die Abweichung ist also bei beiden so heterogenen Körpern wie vulcanisirter Kautschuk und gepresster Graphit nicht nur von demselben Sinne, sondern auch von derselben Ordnung. Da kein Grund zur Annahme vorhanden ist, dass das Gas beim Durchgange durch eine nichtabsorbirende poröse Scheidewand, wie die Graphitplatte, seinen Aggregatzustand ändern sollte, und da die Abhängigkeit der Constante D eines Gases von seinem specifischen Gewichte nur als ein Zeichen für den gasförmigen Aggregatzustand des diffundirenden Körpers betrachtet werden kann, so folgt daraus,

1) Wied. Ann. IV. p. 268—277. 1878.

2) Pogg. Ann. CXX. p. 425. 1863.

dass die Gase im Kautschuk unmöglich im flüssigen Zustande sich befinden können, und dass sie alle Eigenschaften, die ihnen als Gasen zukommen, auch während der Absorption durch Kautschuk behalten. Die Hypothese von Graham über die Natur der Absorption der Gase ist deshalb sicher als falsch zu betrachten, und eine grössere oder geringere Durchdringlichkeit der Membran für das eine oder das andere Gas hat gar nichts mit seiner Löslichkeit oder Compressibilität — wie es Mitchell behauptete — zu thun. Ebenso wenig ist die chemische Hypothese auf die Vorgänge im Kautschuk anwendbar, und die Absorption der Gase wie Stickstoffoxydul, Kohlensäure und Wasserstoff durch Kautschuk muss als eine rein physikalische Erscheinung betrachtet werden. Eine Kautschukmembran ist dabei als eine mit gasverdichtenden resp. gasverdünnenden Kräften ausgestattete poröse Substanz aufzufassen, deren Porosität von derselben Ordnung ist wie die Porosität des Graphites. Die Bewegung des Gases findet durch die Poren des Kautschukes statt.

§ 5. Es ist sehr zu bedauern, dass Graham's Versuche über den Durchgang der Gase durch Metalle so angestellt waren, dass man sie jetzt mit Hülfe der Gesetze der Verbreitung der Gase in absorbirenden Substanzen nicht berechnen kann. Ich habe blos drei Zahlen berechnen können, die ich hier — da sie nicht ohne Interesse sind — mittheilen will. Es ist die Constante D für Wasserstoff in Platin „bei heller Rothgluth“ und D für Kohlenoxyd und Wasserstoff in Eisen „bei guter Rothgluth.“

Ein Platindraht¹⁾ absorbirte bei der Rothgluth 0,17 Volumina von Wasserstoff (im Mittel aus vier Versuchen). Eine aus derselben Masse geschmolzenen Platins gezogene Röhre²⁾ von 0,11 cm Wanddicke liess in der Minute 489,2 ccm Gas durch eine Fläche von 1 Quadratmeter durch. Daraus ergibt sich:

1) Pogg. Ann. CXXIX. p. 589—590. 1866.

2) Ibid. p. 580. 1866.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. VIII.

$$D = 0,00053 \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}.$$

Eine Röhre von Schmiedeeisen von 0,17 cm Wanddicke liess in der Minute 0,284 cem Kohlenoxyd und 76,5 cem Wasserstoff pro Quadratmeter durch.¹⁾ Da ein Volumen dieses Metalls vier Volumina Kohlenoxyd enthalten konnte, so ist für dieses Gas:

$$D = 0,000\ 000\ 02 \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}.$$

Da der Absorptionscoëfficient dieses Metalls für Wasserstoff kleiner war als vier, so ist die Constante D für dieses Gas grösser als $0,000\ 000\ 54 \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$, woraus folgt — wenn man überhaupt diese beiden Zahlen vergleichen darf — dass auch in den Metallen specifisch leichteren Gasen grössere Constanten D zukommen.

Es ist neulich von Stefan²⁾ behauptet worden, dass die Constante D für Sauerstoff und Stickstoff sowohl im Wasser wie im Alkohol grösser ist, als für Kohlensäure, und dass die grösste Constante dem Wasserstoffe zukommt. Es wäre aber zu voreilig, aus seinen Versuchen irgend welche Schlüsse im Bezug auf die Natur der Absorption der Gase in den betreffenden Flüssigkeiten ziehen zu wollen.³⁾

Franz Exner⁴⁾ hat bereits vor mehreren Jahren gezeigt, dass beim Durchgange der Gase durch eine Lamelle, welche aus einer wässerigen Seifenlösung besteht, sich austauschende Volumina zweier Gase ihren Absorptionscoëfficienten direct und den Quadratwurzeln aus ihren specifischen Gewichten umgekehrt proportional sind. Daraus hat Stefan geschlossen, dass die Constante D im Wasser der Quadratwurzel aus dem specifischen Gewichte des Gases umgekehrt proportional ist, und dass die absorbirten

1) Pogg. Ann. CXXXIV. p. 326. 1868.

2) Wien. Ber. LXXVII. 1878.

3) Vergl. Wied. Ann. VII. p. 14—16. 1879.

4) Wien. Ber. LXX. 1874.

Gasmoleculë für sich und nicht mit den Flüssigkeitsmoleculën verbunden sich bewegen, was den Dalton'schen Ansichten über die Natur der Absorption in der soeben genannten Flüssigkeit entsprechen würde. Indessen stehen den Versuchen von Exner, die Versuche von Pranghe¹⁾ gegenüber, welcher gezeigt hat, dass die von Exner angegebene Beziehung bei den Lamellen aus reinem ungekochtem Leinöle gar nicht vorhanden ist. Man sieht daraus, dass die Vorgänge bei den Flüssigkeiten viel complicirter sein müssen, und dass man zuerst die Sache einer viel tiefer eingehenden und umfassenderen Untersuchung unterwerfen muss, ehe man irgend etwas Sicheres über die Natur der Absorption der Gase in den Flüssigkeiten auszusagen im Stande sein wird. Diesem Gegenstande wird der zweite Theil dieser Untersuchungen gewidmet werden.

§ 6. Zum Schlusse erlaube ich mir, die bei dieser Untersuchung gewonnenen Resultate kurz zu recapituliren:

1) Das Henry-Dalton'sche Absorptionsgesetz für Flüssigkeiten und Gase gilt auch für Kautschuk und Gase.

2) Die Absorptionscoëfficienten des vulcanisirten Kautschukes sind lineare Functionen der Temperatur; für Kohlensäure und Stickstoffoxydul nehmen sie mit der Zunahme der Temperatur ab, der Absorptionscoëfficient für Wasserstoff nimmt dagegen zu.

3) Die Absorption von Stickstoffoxydul, Kohlensäure und Wasserstoff durch Kautschuk ist keine chemische Erscheinung, sondern ein rein physikalischer Vorgang.

4) Die Hypothese von Graham, nach welcher Gase, wenn sie vom Kautschuk absorbirt werden, in den flüssigen Zustand übergehen und als Flüssigkeiten im Kautschuk enthalten sind, ist falsch.

5) Die Gase behalten nach der Absorption ihren gasförmigen Zustand und sämmtliche sie als Gase characterisirende Eigenschaften.

1) Beiblätter II. p. 202—205. 1878.

6) Die Gase verbreiten sich im Kautschuk nach den allgemein für absorbirende Substanzen gültigen Gesetzen der Wärmeleitung in festen Körpern.

7) Die Constante der Verbreitung eines Gases D für Stickstoffoxydul, Kohlensäure und Wasserstoff ist unabhängig von der chemischen Natur des Gases, ebenfalls von dem Absorptions- und Sättigungscoëfficienten.

8) Sie hängt nur von den physikalischen Eigenschaften des Gases und zwar von seinem specifischen Gewichte ab. Näherungsweise ist sie der Quadratwurzel aus diesem Gewichte umgekehrt proportional. Die Abweichung von dieser Relation besteht darin, dass, ähnlich wie beim Graphit, die specifisch leichteren Gase bedeutend grössere Constanten D haben, als es diese Relation fordert.

9) Die Constante D bei Stickstoffoxydul und Kohlensäure nimmt mit der Zunahme der Temperatur zu.

10) Sie ist für diese Gase bei 10°C . ca. 50mal kleiner als D für Kohlensäure im Wasser.

11) Eine Kautschukmembran ist als eine mit gasverdichtenden resp. gasverdünnenden Kräften ausgestattete poröse Platte aufzufassen, deren Porosität von derselben Ordnung ist wie beim Graphit. Die Bewegung des Gases findet durch die Poren des Kautschukes statt.

12) Aus den Versuchen von Graham lässt sich schliessen, dass auch in den glühenden Metallen den leichteren Gasen eine grössere Constante D zukommt.

Universität Strassburg, Juni 1879.

III. *Ueber die auf einem benetzten Körper verdichtete Flüssigkeitsmenge; von August Schleiermacher.*

Eine Reihe bekannter Erscheinungen weist darauf hin, dass der Zustand einer Flüssigkeit an der Grenzfläche gegen eine feste Wand ein anderer ist, als im Innern.

Man erklärt sich dieses Verhalten aus den Wirkungen der Capillarkräfte, welche zwischen den Moleculen der Flüssigkeit und des festen Körpers auftreten. Während die Theilchen im Innern der Flüssigkeit von allen Seiten gleich beeinflusst werden, sind die an der Berührungsfläche mit der festen Wand befindlichen Theilchen auch der Einwirkung ausgesetzt, welche von der Wand ausgeht. Ueberwiegt nun die Anziehung der festen Theilchen die zwischen den flüssigen bestehende, so wird sich längs der Oberfläche des festen Körpers eine Schicht verdichteter Flüssigkeit bilden, welche bei relativen Bewegungen von Flüssigkeit und Körper an der festen Oberfläche haftet. Bei unserer Unkenntniss der Molecularkräfte kann über den Grad der Verdichtung der Grenzschicht und deren Erstreckung ins Innere nur der Versuch aufklären.

Aus der Dichtigkeitszunahme und der Dicke der Schicht setzt sich das Gewicht der auf der Oberfläche des benetzten Körpers verdichteten Flüssigkeit zusammen. In der Voraussetzung, dass dieses Gewicht unmessbar klein sei, hat man sich bisher meist erlaubt, den Einfluss, welchen die Bildung der Grenzschicht bei manchen Bestimmungen, namentlich bei Ermittlung eines Volumens durch Wägung, äussern könnte, unberücksichtigt zu lassen. Die vorliegende Arbeit verfolgt die Absicht, darzuthun, wie weit die Annahme, dass dieser Einfluss unmerklich sei, gerechtfertigt war.

Die experimentelle Untersuchung wurde im physikalischen Institute der Universität Würzburg ausgeführt. Seinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. Kohlrausch, spricht der Verfasser für die Anregung zu der Arbeit und vielfache Unterstützung hiermit den schuldigen Dank aus.

1. Bestimmung der verdichteten Flüssigkeitsmenge aus Wägungen. — Wenn ein Körper das Gewicht P hat und eine Flüssigkeitsmenge vom Gewichte F verdrängt, so ist ohne Rücksicht auf die Oberflächenverdich-

tung $P - F$ sein Gewicht in der Flüssigkeit. Haftet aber der Oberfläche des Körpers eine unverschiebliche Flüssigkeitsschicht an, welche das Gewicht π besitzt und den Raum einer Flüssigkeitsmenge vom Gewichte φ einnimmt, so ist das Gewicht des untergetauchten Körpers gleich $P - F + \pi - \varphi$; oder, indem das Volumen V und das spezifische Gewicht D des Körpers, das spezifische Gewicht S der Flüssigkeit, die Dicke ε der verdichteten Schicht, ihr mittleres spezifisches Gewicht σ und der Oberflächeninhalt O des Körpers eingeführt werden, gleich:

$$(I) \quad V(D - S) + O \cdot \varepsilon (\sigma - S).$$

Hiernach wird der Gewichtsverlust des Körpers in der Flüssigkeit um $O \varepsilon (\sigma - S)$ zu klein gefunden. Gelten S und σ für das Wasser, so findet sich leicht für die gebräuchlichen Arten der Dichtigkeitsbestimmung der aus der Oberflächenverdichtung erwachsene Fehler. Das spezifische Gewicht D eines festen Körpers wird um:

$$(II) \quad D \frac{O \varepsilon}{VS} (\sigma - S)$$

zu gross gefunden.

Bestimmt man hingegen das spezifische Gewicht S' einer Flüssigkeit durch hydrostatische Wägungen, so wird die durch die Oberflächenschicht bewirkte Vergrößerung des Resultates in dem Ausdrucke:

$$(III) \quad S' \cdot \frac{O}{V} \left[\frac{\varepsilon}{S} (\sigma - S) - \frac{\varepsilon'}{S'} (\sigma' - S') \right]$$

dargestellt, wobei sich die accentuirten Buchstaben auf die Verdichtung in der Flüssigkeit beziehen. Der gleiche Ausdruck, aber mit entgegengesetztem Vorzeichen, ergibt den Fehler bei der specifischen Gewichtsbestimmung im Pyknometer.

Mit diesen Formeln sind die Wege angezeigt, auf denen man den Einfluss der Grenzschrift durch Wägung ermitteln kann. Erstens verändere man nämlich in der Formel (I) den Oberflächeninhalt O des Körpers, oder zweitens in (II) das Verhältniss $\frac{O}{V}$ von Oberfläche zu

Volumen, ohne etwas an den übrigen Grössen zu ändern. Drittens bestimme man das specifische Gewicht einer Flüssigkeit sowohl mittelst eines eingetauchten Körpers, wie durch ein Pyknometer von derselben Substanz. Alsdann wird der zwischen den beiden Bestimmungen gefundene Unterschied gleichzusetzen sein:

$$(IIIb) \quad S' \left(\frac{O}{V} + \frac{O_1}{V_1} \right) \left[\frac{\varepsilon}{S} (\sigma - S) - \frac{\varepsilon'}{S'} (\sigma' - S') \right].$$

Einen etwaigen Einfluss der Substanz des festen Körpers auf die Flüssigkeitsverdichtung wird man feststellen können, indem man das Gewicht eines Körpers vor und nach einer substantiellen Aenderung seiner Oberfläche (z. B. durch einen dünnen Ueberzug) in derselben Flüssigkeit bestimmt, oder indem man das specifische Gewicht einer und derselben Flüssigkeit mit hydrostatischen Körpern aus verschiedenen Substanzen ermittelt.

Eine Methode, die noch aus Formel (I) abgeleitet werden kann, besteht in Folgendem. Die Gewichtsverluste zweier Körper von gleicher Substanz aber verschiedenem Oberflächeninhalte seien in derselben Flüssigkeit zu F_1 und F_2 bestimmt worden. V_1 und V_2 seien ihre Volumina, O_1 und O_2 ihre Oberflächeninhalte. Dann ist nach (I):

$$F_1 = V_1 S - O_1 \varepsilon (\sigma - S) \text{ u. s. w.}$$

Setzt man nun:

$$\frac{F}{V} = p, \quad \frac{O}{V} = q, \quad \varepsilon (\sigma - S) = \beta,$$

so wird das Gewicht der Volumeneinheit Flüssigkeit nach beiden Wägungen gleich $S = p_1 + q_1 \beta = p_2 + q_2 \beta$. Aus dieser Gleichung ergibt sich der Coefficient der Verdichtung β , wenn die Volumeninhalte V_1 und V_2 der beiden Körper durch Ausmessung bekannt sind.

2. Einfluss der Oberflächenverdichtung auf die Gewichtseinheit des metrischen Systems. — Zum Zwecke der Herstellung von Normalgewichten hat man zahlreiche und ausgedehnte Untersuchungen über das Gewicht der Volumeneinheit Wasser ausgeführt. Diese

Messungen haben trotz eines ungewöhnlichen Aufwandes von Mühe und Sorgfalt den daraus abgeleiteten Werth des Kilogrammes nur bis auf einen wahrscheinlichen Fehler von ± 76 mg feststellen können. Die Maximaldifferenz zwischen den einzelnen Bestimmungen beläuft sich sogar auf ca. 900 mg. Man hat diese Unsicherheit wiederholt getadelt¹⁾, und man hat andererseits durch die Untersuchung der Fehlergrenzen wahrscheinlich gemacht, dass bei der Bestimmung des Kilogrammes eine Genauigkeit bis auf 1 mg erreichbar sei.²⁾ Aber es ist mir nicht bekannt, dass jemals, weder bei den Arbeiten selbst, noch später, der Einfluss einer etwaigen Oberflächenverdichtung in Betracht gezogen worden sei. Es scheint der Mühe werth, nachträglich zu ermitteln, inwiefern aus den vorhandenen Resultaten ein Einfluss der Oberflächenverdichtung zu vermuthen ist. Sämmtliche Bestimmungen nämlich, aus denen die Werthe des Kilogrammes sich ergeben, sind aus hydrostatischen Abwägungen genau ausgemessener Körper hergeleitet. Macht man noch die Voraussetzung, dass alle diese Körper aus der gleichen Substanz, Messing, angefertigt waren, so kann man die am Schlusse des vorigen Abschnittes angegebene Formel zur Berechnung des Verdichtungscoefficienten benutzen. Die der Berechnung zu Grunde gelegten Zahlen sind dem Berichte von W. H. Miller³⁾ über die Herstellung des neuen englischen Urfundes entnommen. Der Werth des Verdichtungscoefficienten, aus den acht voneinander unabhängigen Bestimmungen nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, ergibt sich $\beta = 0,00092 \frac{g}{gem}$. Nach der erwähnten Formel werden die einzelnen Werthe des Kilogrammes vom Einflusse der Oberflächenverdichtung befreit, wenn man zu jedem derselben die ihm entsprechende Correction $q \cdot \beta$ addirt. In der folgenden Tabelle ist in

1) Pogg. Ann. XVIII. p. 608. 1830.

2) Pogg. Ann. Ergbd. V. p. 15. 1871.

3) Phil. Trans. London. p. 760. 1856.

der ersten Spalte angegeben die Bezeichnung der Bestimmung, in der zweiten die Gestalt des hydrostatischen Körpers, in der dritten und vierten sein Volumen und seine Oberfläche, in der fünften das Verhältniss $\frac{O}{V}$ dieser beiden Grössen, in der vorletzten der aus den einzelnen Bestimmungen hervorgehende Werth des Kilogrammes, und zwar als Ueberschuss über das Kilogramm der französischen Bestimmung, welches gleich 1000,000 g angenommen ist, und in der letzten Spalte die nach dem berechneten Werthe von β corrigirten Werthe des Kilogrammes.

	Gestalt	Volum.	Oberfläche	Verh. $\frac{O}{V}$	Werth d. Kilogr.	Corrigirt
		ccm	qcm		g	g
England . . .	Würfel	2046	968	0,473	+0,555	+0,990
"	Kugel	1850	729	0,394	+0,555	+0,917
"	Cylinder	1234	648	0,526	+0,384	+0,817
Frankreich .	"	11264	2784	0,247	$\pm 0,000$	+0,227
Schweden . .	"	1234	648	0,526	+0,296	+0,779
Oesterreich .	"	387	294	0,760	-0,348	+0,350
Russland . .	"	822	486	0,592	-0,065	+0,478
"	"	402	301	0,750	+0,041	+0,729
Mittel:					+0,171	+0,661

Der Mittelwerth aller Kilogrammbestimmungen würde durch die Correction wegen der Oberflächenverdichtung von 1000,171 g auf 1000,661 g, also um 490 mg steigen. Doch zeigt die Vergleichung der corrigirten Werthe des Kilogrammes, um wie wenig die Uebereinstimmung sich verbessert hat, und wie zweifelhaft darum der berechnete Werth des Verdichtungscoefficienten β ist. Der mittlere Fehler der einzelnen Bestimmung vermindert sich durch die Correction von ± 318 mg auf ± 276 mg, also nur um $\frac{1}{4}$; die Maximaldifferenz zwischen den einzelnen Werthen beträgt immer noch 763 mg. Endlich fällt der Werth von β , wenn man die einzige österreichische Bestimmung weglässt, von $+0,00092 \frac{g}{qcm}$ auf $+0,00037 \frac{g}{qcm}$. —

Ich gehe nun dazu über, diejenigen Beobachtungen zusammenzustellen, aus denen Schlüsse über die Grenzschicht und insbesondere über das Gewicht der verdichteten Flüssigkeitsmenge gezogen worden sind.

3. Capillarerscheinungen. Temperaturänderung einer Flüssigkeit bei Benetzung eines festen Körpers. — Nach zahlreichen Versuchen von Simon¹⁾, Bède²⁾, Wertheim³⁾ und Wilhelmy⁴⁾ zeigt sich der Werth der Capillarconstanten abhängig von der Krümmung der benetzten festen Wand. Man hat diese Beobachtungen durch Hypothesen über die Grenzschicht zu erklären gesucht, wonach z. B. die Dicke der Schicht durch die Krümmung der Wand bedingt sei. Nach einer Bemerkung von Plateau stimmen Bède's Versuche über das Ansteigen des Wassers in Capillarröhren mit der Theorie überein, wenn man annimmt, das Aufsteigen der Flüssigkeit geschehe an einer der Röhrenwand angelagerten Schicht von 0,001 mm Dicke.

Wenn die Krümmung des benetzten Körpers Einfluss auf das Verhalten der Grenzschicht üben soll, so kann der Radius der Wirkungssphäre der Molecularkräfte nicht unmerklich klein sein. Nun haben die Bestimmungen von Plateau und von Quincke als Werth des Wirkungsradius 0,00005 mm geliefert. Die kinetische Gastheorie führt sogar auf viel kleinere Werthe, die sich um 0,000 000 3 mm bewegen. Aber selbst gegenüber dem grössern Werthe 0,00005 mm. unterscheidet sich z. B. ein Cylinder von 15 mm Durchmesser, an welchem Wilhelmy einen andern Werth der Capillarconstanten fand, als an einer Platte aus der gleichen Substanz, nicht wesentlich von einer Ebene. Es scheint also zweifelhaft, ob die er-

1) Ann. de chim. et phys. (3) t. 32. p. 5. 1851.

2) Mém. cour. publ. par l'acad. d. Belg. t. XXV. 1852.

3) Compt. rend. XLIV. p. 1022. 1857.

4) Pogg. Ann. CXIX. p. 199. 1863.

wählten Hypothesen über die Grenzschrift zur Erklärung von Versuchen, wie die von Wilhelmy, genügen.

Durch die mitgetheilten Werthe für den Wirkungsradius ist man im Stande, sich einen Ueberblick über die Verdichtung der Grenzschrift zu verschaffen, und es mag deshalb eine orientirende Berechnung darüber hier Platz finden. Die Dicke der Schicht werde gleich dem Wirkungsradius, also gleich 0,00005 mm angenommen. Soll nun das Gewicht eines in Wasser getauchten Körpers von 1 qdm Oberfläche durch das Anhaften der Grenzschrift nur um 1 mg vergrößert sein, so ergibt sich als mittleres specifisches Gewicht der Grenzschrift (nach Formel I p. 54) der Werth $\sigma = 3$. Der kleinere Werth des Wirkungsradius verlangt unter denselben Bedingungen eine über hundertfache Verdichtung. Auf die ungeheueren Kräfte, welche solche Dichtigkeitsänderungen erfordern würden, ist von Mousson¹⁾ hingewiesen worden.

Ueber Temperaturänderung bei der Absorption des Wassers durch feste poröse Körper hat Jungk²⁾ Versuche angestellt. Wird auf der Oberfläche des festen Körpers bei der Benetzung Wasser verdichtet, so sollte es dabei kälter oder wärmer werden, je nachdem seine Temperatur unter oder über 4° C. betrug. Diese Folgerung, insbesondere auch die Abkühlung des Wassers von niedrigerer Temperatur als 4° bei der Absorption durch trockenen, zuvor ausgewaschenen Sand wurde von Jungk bestätigt.

4. Nachweis der Oberflächenverdichtung durch specifische Gewichtsbestimmungen. — Man sollte erwarten, dass bei einer so häufig und unter so mannichfach veränderten Umständen ausgeführten Bestimmung, wie die des specifischen Gewichtes, der Einfluss der Oberflächenverdichtung, wenn er nur von einiger Grösse ist, oft

1) Pogg. Ann. CXLII. p. 410. 1871.

2) Pogg. Ann. CXXV. p. 292. 1865.

genug bemerkt worden sei. Von derartigen Beobachtungen finde ich in der Literatur nur die folgenden.

G. Osann hat specifische Gewichte grob pulverisirter Substanzen im Pyknometer bestimmt¹⁾ und leitet aus seinen Versuchen ab, dass die Grösse des specifischen Gewichtes abhängt von der Menge der zur Bestimmung verwendeten Substanz. Bei Versuchen mit Platinkörnern ergibt sich z. B. deren specifisches Gewicht bei Anwendung von ca.:

20 g	30 g	40 g	50 g	60 g	70 g
zu 17,4736	17,4645	17,4161	17,3957	17,3741	17,3716

Glasstücke ergaben das Umgekehrte (vgl. unten).

Zur Erklärung dieser Versuche gibt Osann in einer Notiz²⁾ an, dass sich auf Glasstücken das Wasser verdichte, dagegen von den Platinkörnern, die „auf ihrer Oberfläche etwas Fettiges haben“, ähnlich wie Quecksilber in dem von zwei Glasplatten gebildeten Winkel, abgestossen werde.

Diese Erklärung kann freilich nicht als stichhaltig angenommen werden. Denn sind die Körner in den verschiedenen, zur Bestimmung angewandten Mengen durchschnittlich von gleicher Grösse, so ist die Verdichtung oder Abstossung des Wassers jedesmal der Menge, daher in diesem Falle auch dem verdrängten Volumen proportional, und das specifische Gewicht wird unabhängig von der Menge der Substanz jedesmal mit dem gleichen, durch die Verdichtung, bez. Abstossung, hervorgebrachten Fehler behaftet sein.

Aus der citirten Originalabhandlung ergibt sich, dass die Bestimmungen mit den Glasstücken in einem Tarirfläschchen von ca. 100 ccm Inhalt gemacht worden sind. Die Wägungen sind bis auf 0,01 g angegeben und weichen bei

1) Kastner's Archiv f. Chem. u. Meteorol., II. p. 58 u. 271. Nürnberg 1830. (Auch Fechner's Repert. I. p. 225. Leipzig 1832.)

2) Pogg. Ann. LXXIII. p. 605. 1848.

einem und demselben Versuche um 0,08 g, einmal auch um 0,12 g voneinander ab. Die Mengen und die damit erhaltenen specifischen Gewichte der Glasstücke waren folgende: (l. c. p. 70)

Absolutes Gewicht	1,18	4,845	10,416	17,729 g			
Specifisches Gewicht	2,3165	2,4560	2,5335	2,5002			
Abs. Gew.	32,770	42,933	53,158	63,163	73,178	95,005	115,005 g
Spec. Gew.	2,5025	2,5040	2,5044	2,5010	2,5018	2,4953	2,4951

Da sich die Abweichungen der drei ersten Bestimmungen durch einen Fehler von 0,04 g bei der Wägung im Fläschchen mit Wasser, und die Abweichungen der beiden letzten durch einen Fehler von 0,08 g erklären würden, und da solche Fehler sich wirklich bei Wiederholungen desselben Versuches finden, so wird es statthaft sein, diese Abweichungen, zumal sie auch keinen bestimmten Gang zeigen, aus Beobachtungsfehlern herzuleiten. Ueber die Versuche mit den Platinkörnern ist in der Abhandlung Näheres nicht angegeben; die Körner haben ein sehr geringes specifisches Gewicht, was vermuthen lässt, dass sie mit fremden Substanzen gemengt waren. Die noch weiter angeführten Versuche mit Eisstücken erlauben dieselbe Erklärung wie diejenigen mit den Glasstücken.

Von grösserem Gewichte sind die bekannten Beobachtungen von G. Rose. Die betreffende Arbeit handelt über „die Fehler, welche in der Bestimmung des specifischen Gewichtes der Körper entstehen, wenn man dieselben im Zustande der feinsten Zertheilung wägt.“ Rose bestimmte das specifische Gewicht von Gold, Silber, Platin und schwefelsaurem Barium. Diese Substanzen waren durch Fällung aus ihren Auflösungen als sehr feine Pulver erhalten worden und zeigten ein um so höheres specifisches Gewicht, je feiner der Niederschlag ausgefallen war. Bezüglich der Methode der Bestimmung ist auf Pogg. Ann. LXXIII. p. 9. 1848, bezüglich der Zusammenstellung der Resultate auf Pogg. Ann. LXXV. p. 404–409. 1848 zu

verweisen. Die Unterschiede der specifischen Gewichte sind zum Theil sehr beträchtlich und werden von den Versuchsfehlern lange nicht erreicht. So wird z. B. gefunden das specifische Gewicht des Goldes in grösseren Stücken gleich 19,3, in Pulverform gleich 19,5 bis 20,7.

Beim Golde und Silber ist die Krystallform der geschmolzenen Metalle und der chemischen Niederschläge dieselbe; der Platinmohr erschien als amorphes Pulver, und für das aus Chlorbarium gefällte schwefelsaure Barium konnte nicht entschieden werden, ob seine Krystallform mit der des Schwerspathes übereinstimmt.

Die Zunahme des specifischen Gewichtes mit steigender Feinheit des Pulvers erklärt Rose durch die Annahme einer Verdichtung des Wassers auf der Oberfläche der Pulver, und er spricht die Vermuthung aus, dass die Verdichtung am grössten sein werde auf Körpern von hohem specifischem Gewicht.

Wenn es feststeht, dass die Dichtigkeit so feiner Pulver an und für sich dieselbe ist, wie die grösserer Stücke derselben Substanz, dann ist jedenfalls die von Rose angewandte Methode eine der vortheilhaftesten, um den Einfluss der Oberflächenverdichtung auf das specifische Gewicht zu bestimmen. Denn es gelingt wohl auf keine andere Weise, das Verhältniss der Oberfläche zum Volumen eines Körpers so günstig für die Aenderung des specifischen Gewichtes durch Flüssigkeitsverdichtung zu gestalten, als durch die feine Zertheilung.

5. Beobachtungen von L. Wilhelmy. — Unter den bisher angeführten Arbeiten zeichnen sich diejenigen von L. Wilhelmy dadurch aus, dass sie Zahlenwerthe für die auf der Oberflächeneinheit verdichtete Flüssigkeitsmenge, gewogen in der Flüssigkeit, beigebracht haben. Diese Werthe der Verdichtungscoëfficienten sind so beträchtlich, dass es leicht ist, über ihre Gültigkeit nach einer der in § 1 bezeichneten Methoden zu entscheiden. Die vorliegende experimentelle Untersuchung hat durchweg den Wilhelmy'schen Zahlen widersprechende Ergeb-

niss
drei
such
verö

die
eine
capi
zieh
Meth
Tief
in d
Gew
Gew
also
Läng
Wan
des
Flüs
cons

und
in ei
So e
wich
des
Cylind
eben
horiz
Linie
nach
gehö

1.
p. 1.

nisse geliefert; es wird daher erforderlich sein, auf die drei Abhandlungen¹⁾ von Wilhelmy, in welchen die Versuche über die Capillarität und die Oberflächenverdichtung veröffentlicht sind, näher einzugehen.

Wilhelmy verfolgte bei seinen Versuchen den Zweck, die Capillaritätsconstante, d. i. die an der Aussenfläche eines Körpers pro Längeneinheit der Berührungslinie capillar getragene Flüssigkeitsmenge in verschiedenen Beziehungen zu studiren und verfuhr dabei nach folgender Methode. Taucht ein fester Körper bis zu einer gewissen Tiefe in eine benetzende Flüssigkeit, so ist sein Gewicht π in dieser Lage gleich seinem Gewichte P weniger dem Gewichte F der verdrängten Flüssigkeit und mehr dem Gewichte A des capillar gehobenen Flüssigkeitsvolumens, also $\pi = P - F + A$. Ist a die Capillarconstante, l die Länge der Berührungslinie zwischen Flüssigkeit und fester Wand, so wird $A = al$; bezeichnet ferner v das Volumen des eingetauchten Theiles, s das specifische Gewicht der Flüssigkeit, so ist $F = vs$, und demnach die Capillarconstante:

$$a = \frac{\pi - P + vs}{l}.$$

An dem einen Arme einer Wage konnten Platten und Cylinder so aufgehängt werden, dass sie beliebig tief in einen mit der Flüssigkeit gefüllten Glastrog eintauchten. So ergaben sich für den aufgehängten Körper die Gewichte P und π . Zur Bestimmung des Volumens v und des Umfanges l waren die Dimensionen der Platten und Cylinder genau ermittelt, und auf ihnen in beliebigen, aber ebenfalls genau gemessenen Abständen von der untern horizontalen Fläche ab untereinander möglichst parallele Linien eingerissen. Es mussten diese Marken der Reihe nach in's Niveau der Flüssigkeit gebracht und die zugehörigen Gewichte π bestimmt werden. Die Einstellung

1) Pogg. Ann. CXIX. p. 177. 1863; CXXI. p. 44. 1864 und CXXII. p. 1. 1864.

bis zu den Strichen geschah mittelst an den Platten in gleicher Höhe der Striche und nahe davor angebrachter Spitzen, die durch Heben und Senken der Platte oder des Flüssigkeitsniveau's mit ihren Spiegelbildern in der Oberfläche der Flüssigkeit zur Berührung gebracht wurden.

Die Platten waren aus Glas, Silber, Messing, Zink, Aluminium, Kupfer und Platin, die Cylinder aus Messing, Zink und Aluminium hergestellt. Die Flüssigkeiten waren Aethyl- und Amylalkohol, Buttersäure und eine Reihe anderer Substanzen, die weniger eingehend untersucht wurden. Wasser hatte man wegen der von Hagen¹⁾ u. A. beobachteten Aenderung in der Spannung der Oberfläche von der Beobachtung ausgeschlossen.

Als erstes Resultat der Untersuchung gibt Wilhelmy an, dass die Capillarconstante abhängig gefunden wurde von der Substanz der festen Wand. Bisher nahm man nach den Versuchen von Hagen an Glas, Messing, Buchenholz und Thonschiefer, und von Wertheim an Glas, Messing, Kupfer und Platin allgemein an, dass die Substanz der Wand ohne Einfluss auf den Werth der Capillarconstante sei.

Ein zweites Resultat, nämlich der Einfluss der Krümmung der festen Wand, wurde in § 3 schon berührt. Er zeigt sich, wie schon von anderen Beobachtern bemerkt worden ist, in einer Abnahme des Werthes der Constanten mit kleiner werdendem Radius der Cylinder.

Die Beziehungen der Capillarconstanten zur chemischen Constitution der Flüssigkeiten sind hier nicht von Interesse.

Während der Versuche trat mit Regelmässigkeit folgende Erscheinung auf. Der aus den beobachteten Zahlen berechnete Werth der Capillarconstanten fiel um so höher aus, je tiefer die Platte oder der Cylinder in die Flüssigkeit eingetaucht war, sodass sich z. B. für die in Aethylalkohol eingesenkte Platte aus Spiegelglas, auf welcher vier Striche in je 5 mm Abstand voneinander eingerissen

1) Pogg. Ann. LXVII. p. 159. 1846.

waren, die Werthe der Constanten ergaben aus der Beobachtung am untersten Striche $\alpha_1 = 2,43 \frac{\text{mg}}{\text{mm}}$; an Strich II $\alpha_2 = 2,56 \frac{\text{mg}}{\text{mm}}$; an Strich III $\alpha_3 = 2,60 \frac{\text{mg}}{\text{mm}}$; an Strich IV $\alpha_4 = 2,62 \frac{\text{mg}}{\text{mm}}$.

Eine Erklärung dieser Zunahme suchte Wilhelmy in der Hypothese, dass sich auf der Oberfläche der eingetauchten Körper Flüssigkeit in wägbarer Menge verdichte, daher sich das Gewicht der Körper um eine der Oberfläche des eintauchenden Stückes proportionale Grösse erhöhen müsse. Darnach würde die Gleichung des Versuches so lauten:

$$H = P - vs + \alpha l + \beta o,$$

worin o die Grösse der eingetauchten Oberfläche und β wie in § 1 die auf der Flächeneinheit stattfindende Verdichtung der Flüssigkeit bedeuten. Bezeichnet also b den Flächeninhalt der Basis des cylindrischen Körpers, u deren Umfang und h den Abstand der Basis von dem Striche, bis zu welchem der Körper eingesenkt ist, so wird:

$$vs = bhs, \quad l = u, \quad o = uh + b$$

und:

$$H = P - bhs + \alpha u + (uh + b)\beta;$$

daher:

$$\alpha + \beta \left(h + \frac{b}{u} \right) = \frac{H - P + bhs}{u}.$$

Aus den Beobachtungen an mindestens zwei Strichen lässt sich dann α und der Verdichtungscoefficient β berechnen. β wird gleich:

$$\beta = \frac{H_2 - H_1 + bs(h_2 - h_1)}{u(h_2 - h_1)},$$

(Dabei ist vorausgesetzt, dass die Aenderung der Temperatur von der ersten zur zweiten Bestimmung weder das spezifische Gewicht der Flüssigkeit, noch die Grösse des Verdichtungscoefficienten wesentlich beeinflusst habe.)

Es lässt sich nicht bestreiten, dass die von Wilhelmy befolgte Methode viele und namentlich auch constante

Fehlerquellen enthält. Was zunächst die Genauigkeit betrifft, mit welcher die Constante durch den Versuch gefunden worden ist, so liefert dafür die Berechnung des Fehlers aus den mitgetheilten Beobachtungszahlen einen Anhaltspunkt. So ergibt sich z. B. als mittlerer Fehler der einzelnen Bestimmung an der Glasplatte bei der Beobachtung an demselben Striche $\pm 0,02 \frac{\text{mg}}{\text{mm}}$ (0,9 Proc.); für denselben Fehler an dem Zinkcylinder $\pm 0,26 \frac{\text{mg}}{\text{mm}}$ (8 Proc.). Diese Fehlerwerthe enthalten die aus den zufälligen Fehlerquellen entstandenen Abweichungen, also vorzüglich die durch ungenaues Einstellen in's Niveau, durch die Reibung in der Oberfläche, durch Temperaturschwankungen und Strömungen in der Flüssigkeit bewirkten Fehler. Von constanten Fehlerquellen könnte man anführen eine fortgesetzte, im selben Sinne falsche Einstellung (wovon die Beobachtungsreihe I¹) ein Beispiel gibt), eine fehlerhafte Gestalt der Körper, z. B. Keil- bzw. Kegelförmigkeit der Platten und Cylinder, und endlich die etwaige Nichtübereinstimmung der Einheit des Gewichtssatzes mit derjenigen, welche aus dem zum Ausmessen der Dimensionen benutzten Maassstabe hergeleitet werden kann. Dass die Methode sehr hohe Anforderungen an die Längenmessung stellt, ergibt sich durch eine einfache Fehlerberechnung; so würden sich zwei Werthe der Constanten α , welche an zwei Strichen im Abstände $h = 10 \text{ mm}$ beobachtet sind, bei einem Fehler in der Dicke einer Platte gleich $0,01 \text{ mm}$ um $0,04 \frac{\text{mg}}{\text{mm}}$ voneinander unterscheiden.

Wenn es auch nachträglich nicht mehr gelingt, die von Wilhelmy als Oberflächenverdichtung aufgefasste Erscheinung ganz aus Beobachtungsfehlern zu erklären, so wird man doch eine solche Erklärung, da andere und einwurfsfreie Versuche gegen eine durch die Wage bemerkbare Oberflächenverdichtung entschieden haben, nicht abweisen können.

1) Pogg. Ann. CXIX. p. 190. 1863.

6. Versuche, welche einen bemerkbaren Einfluss der Grenzschicht auf specifische Gewichtsbestimmungen nicht ergaben. — Abgesehen von den später anzuführenden eigenen Beobachtungen sind hier die folgenden zu verzeichnen.

Von Gay-Lussac¹⁾ wurde der folgende Versuch angestellt. Er bestimmte das specifische Gewicht eines Körpers, bevor und nachdem er ihn zu sehr feinem Pulver zerrieben hatte, und erhielt beide Male merklich den gleichen Werth.

D. Mendelejeff²⁾ ermittelte die specifischen Gewichte verschiedener Mischungen von Alkohol und Wasser in drei Pyknometern, für die das Verhältniss der vom Weingeiste bedeckten, innern Oberfläche zu dem Volumen des Pyknometers gefunden wurde bei Pyknometer:

$$A., = \frac{O}{V} = 2,1, \quad C., = 3,2, \quad E., = 1,8.$$

„Für je zwei zusammengehörige Bestimmungen wurde die Differenz bestimmt. Aus 42 solcher Bestimmungen ergab sich, dass der Einfluss, den die Verdichtung auf die specifischen Gewichte des Alkohols ausübt, nicht mehr als + 0,000 002 betragen kann, also weit ausserhalb der Beobachtung liegt.“

Die Resultate zweier hierher gehöriger Versuche sind neuerdings, als ein grosser Theil meiner eigenen Versuche bereits ausgeführt worden war, von Röntgen³⁾ mitgetheilt worden. Der Gewichtsverlust einer Gypsspathplatte von 3600 qmm Oberflächeninhalt in Alkohol und in Terpentinöl wurde ungeändert gefunden, nachdem ihre Oberfläche durch Zerspalten um 36000 qmm vergrössert worden war. Bei dem zweiten Versuche wurde das specifische Gewicht von zu Flittern zerblasenem Glase mit einer auf 80000 qmm

1) Poisson, *Nouv. Théorie de l'act. capill.* Ann. i. d. Vorrede p. 6.

2) Pogg. Ann. CXXXVIII. p. 103. 1869.

3) Wied. Ann. III. p. 321. 1878.

geschätzten Oberfläche aus dem Gewichte in Luft und in Alkohol von 0,8 specifischem Gewichte berechnet. Es ergab sich zu 2,53, während bei Gültigkeit der Wilhelmy'schen Verdichtungscoëfficienten ein widersinniges Resultat zu erwarten war.

Eigene Versuche.

Die folgenden Abschnitte enthalten die Resultate der Versuche, welche ich nach den in § 1 entwickelten Methoden angestellt habe. Ueber zwei optische Versuche wird am Schlusse berichtet.

Sämmtliche Bestimmungen von specifischen Gewichten und von Gewichten untergetauchter Körper sind mit derselben Wage ausgeführt, welche eine Wägung auf 0,1 mg erlaubte. Der Gewichtssatz wurde vor und nach der Untersuchung corrigirt; zur Berechnung der Resultate wurde das Mittel aus beiden Beobachtungen angewandt. Wo es möglich war, sind den Resultaten der Versuche die Zahlen beigesetzt, welche nach den Bestimmungen von Wilhelmy zu erwarten gewesen wären.

7. Einfluss der Oberflächenvergrößerung auf das Gewicht des untergetauchten Körpers. — Die Bestimmung der auf der Oberflächeneinheit eines Körpers verdichteten Flüssigkeitsmenge geschieht am einfachsten so, dass man den Körper vor und nach der Vergrößerung seiner Oberfläche in der Flüssigkeit wägt. Leider stellen sich diesem Fundamentalversuche Schwierigkeiten in der Ausführung entgegen. Die Oberflächenvergrößerung kann durch Pulverisiren oder Zerspalten bewirkt werden. Der Körper muss leicht zu zerkleinern, ohne fremde Einschlüsse und in der Flüssigkeit unlöslich sein. Diese Eigenschaften sind nur bei wenigen Substanzen vereinigt. Viele Substanzen lassen sich leicht in Formen von sehr grosser Oberfläche bringen, aber es kann bei dieser Operation eine Aenderung ihrer Dichtigkeit eintreten. Versuche mit solchen Körpern verlieren dann zwar ihre Schärfe; gleichwohl können sie immer noch geeignet sein, um über die

Möglichkeit der von Wilhelmy angegebenen Verdichtungscoëfficienten zu entscheiden.

In dieser Gruppe sind die folgenden Versuche anzuführen:

I. Zwei sehr reine Platten von bengalischem Kaliglimmer, für deren Ueberlassung aus der mineralogischen Sammlung der Universität ich Hrn. Prof. Sandberger zu Dank verpflichtet bin, wurden in Wasser gewogen und dann in möglichst viele Blätter zerspalten. Hinterher bestimmte man wieder ihre Gewichte in Wasser. Beide Platten besaßen anfänglich einen Oberflächeninhalt von ca. 22 qcm. Die dickere Platte wurde in 44 Blätter zerspalten, sodass ihre Oberfläche um 946 qcm zunahm. Bei der dünnern betrug die Vergrößerung der Oberfläche 176 qcm. Das Gewicht dieser zweiten Platte vor und nach dem Zerspalten wurde auch in käuflichem absolutem Alkohol bestimmt. Der Verdichtungscoëfficient von Alkohol auf Glas beträgt nach Wilhelmy $0,00126 \frac{g}{qcm}$. Fände dieselbe Verdichtung von Wasser auf Glimmer statt, so hätte das Gewicht der beiden Platten nach dem Spalten um 1,192 g bzw. 0,222 g grösser gefunden werden müssen. Die Bestimmungen lieferten die folgenden Zahlen.

		Gewicht		Unterschied
		vor dem Spalten	nach dem Spalten	
Platte I	in Wasser	2,809 g	2,803 g	- 0,006 g
Platte II	„ „	0,377	0,378	+ 0,001
—	in absolutem Alkohol	0,419	0,421	+ 0,002

Es ergibt sich somit, dass die Verdichtungen von Wasser und Alkohol auf Glimmer nicht über $0,00001 \frac{g}{qcm}$ betragen können, ein Ergebniss, welches ähnlich für Gypspath in Alkohol und Terpentinöl schon von Röntgen erhalten wurde (§ 6).

Der beim Spalten unvermeidlich entstehende Verlust wurde bei der ersten Platte durch Wägung des sorgfältig

gesammelten Abfalls, bei der zweiten durch die Differenz der Gewichte in Luft vor und nach dem Spalten bestimmt. Die Gewichte dieser kleinen Verluste in Wasser, bezw. absolutem Alkohol wurden für das specifische Gewicht des Glimmers = 2,84 berechnet.

II. Schon vor der Bekanntmachung der Versuche von Röntgen habe ich einen Versuch mit Glasflittern angestellt, welcher dem in § 6 angeführten fast genau entspricht. Eine Glasröhre wurde, nachdem ihr specifisches Gewicht zu 2,443 bestimmt war, zu Flittern zerblasen. Ein Theil dieser Flitter, etwa 2,6 g, mit einer Oberfläche von mindestens 600 qcm, zeigte im Pyknometer ein specifisches Gewicht von 2,417. Dasselbe hätte etwa gleich 8 gefunden werden müssen, wenn auf Glas eine gleiche Verdichtung von Wasser stattfände, wie sie Wilhelmy von Alkohol angegeben hat.

III. Die bekannte Eigenschaft des Platinmohrs, auf Gase grosse anziehende Kräfte auszuüben, liess erwarten, dass diese Substanz unter allen eine Vermehrung des Gewichts in einer Flüssigkeit durch deren Verdichtung am auffallendsten zeigen würde. Freilich scheint die Wägung des Platinmohrs unter Wasser, nach den untereinander so sehr abweichenden Angaben seines specifischen Gewichts zu schliessen, Schwierigkeiten zu bieten. Da aber nach den Verdichtungscoefficienten von Wilhelmy die Bestimmung seines specifischen Gewichts durch Abwägung in einer Flüssigkeit unmöglich sein müsste, so sind diese Angaben trotz ihrer grossen Unterschiede Beweise gegen die Gültigkeit der Verdichtungscoefficienten. Als ein solcher Gegenbeweis soll auch der folgende Versuch mitgetheilt werden.

Das Gewicht eines Platinbleches von 6 cm Höhe und 8 cm Breite, also von 96 qcm Oberfläche, wurde in Luft und in Wasser bestimmt. Dann wurden durch den galvanischen Strom aus Platinchloridlösung 0,7 g Platinmohr darauf niedergeschlagen und das Blech von neuem in Wasser und in Luft gewogen.

Diese Gewichte waren:

Gewicht	Platinblech	mit Platinmohr
in Luft	6,4923 g	7,1736 g
in Wasser	6,1875	6,8302

Aus diesen Zahlen berechnet man das specifische Gewicht des Platinbleches zu 21,25; das des Platinmohrs zu 17,6. Die letztere Zahl liegt zwischen den von Joule und Playfair und von Liebig angegebenen. Die von G. Rose bestimmten Werthe liegen meistens höher.¹⁾

8. Verdichtungsunterschiede auf verschiedenen Substanzen. — Nach Wilhelmy werden auf der Oberflächeneinheit verschiedener Substanzen verschiedene Flüssigkeitsmengen verdichtet. Hat man einen Körper in einer Flüssigkeit gewogen und überzieht ihn dann mit einer andern Substanz von bekanntem specifischem Gewichte, so lässt sich das Gewicht des Körpers mit seinem Ueberzuge in derselben Flüssigkeit leicht berechnen. Dieses berechnete Gewicht wird, mit dem nunmehr gefundenen verglichen, den Unterschied der Verdichtung der Flüssigkeit auf der Substanz des Körpers und der des Ueberzugs ergeben. Stimmt dagegen das beobachtete Gewicht mit dem berechneten überein, so findet

1) Der Einwurf, dass der Platinmohr ein so geringes specifisches Gewicht infolge von Gasabsorption gezeigt hätte, wird unwahrscheinlich, wenn ich anführe, dass das Blech sofort aus der Platinchloridlösung in kochendes, destillirtes Wasser gebracht wurde. Das Wasser wurde nach einiger Zeit durch frisches kochendes Wasser ersetzt. Nach dem Erkalten wurde das Blech in demselben Wasser und hinterher erst in Luft gewogen. Nachdem das Blech unter dem Recipienten der Luftpumpe gelegen hatte, zeigte sich sein Gewicht unverändert; dasselbe nahm dagegen durch öfteres, nach und nach verstärktes Glühen allmählich bis auf 7,1656 g ab. Irgend welcher Geruch, z. B. nach Chlor, war während des Glühens nicht zu bemerken. Durch das Glühen nahm auch das Gewicht des Bleches in Wasser ab, und zwar stärker als das Gewicht in Luft. Es entsprach nämlich dem Gewichte in Luft gleich 7,1662 g das Gewicht in Wasser gleich 6,8204 g.

überhaupt keine bemerkbare, oder aber dieselbe Verdichtung am Körper, wie am Ueberzug statt.

Zu Versuchen nach dieser Methode dienten ein Stück Platinblech von 127 qcm Oberfläche, ein Stück Kupferblech von 323 qcm Oberfläche und eine beiderseits offene Glasröhre von 181 qcm Oberfläche. Diese drei Körper wurden mit Silber überzogen, und zwar die beiden Bleche durch galvanische Zersetzung einer Lösung von Silbercyankalium, die Glasröhre durch die von Böttger angegebene Versilberungsflüssigkeit. Die mittlere Dicke der Silberschicht wurde berechnet zu:

0,0070 mm auf dem Platinblech, 0,0019 mm auf dem Kupferblech und 0,00035 mm auf der Glasröhre. Sie war also durchweg beträchtlicher, als die von Quincke angegebene Minimaldicke, bei welcher die Capillarwirkung des unter dem Ueberzug befindlichen Körpers verschwindet.

Die Flüssigkeiten, in welchen die Gewichte der Körper bestimmt wurden, waren Wasser, käuflicher absoluter Alkohol vom spec. Gewicht 0,7973 bei 16° C., und eine Kochsalzlösung vom spec. Gewicht 1,138 bei 16° C.

Die Verdichtungscoëfficienten des absoluten Alkohols sind nach Wilhelmy auf Platin $0,00064 \frac{\text{g}}{\text{qcm}}$, 0,00047 $\frac{\text{g}}{\text{qcm}}$ auf Kupfer, 0,00126 $\frac{\text{g}}{\text{qcm}}$ auf Glas, und 0,00151 $\frac{\text{g}}{\text{qcm}}$ auf Silber. Somit hätte der Unterschied der nach der Versilberung im absoluten Alkohol beobachteten Gewichte gegen die berechneten betragen müssen bei dem Platinblech 0,1105 g, bei dem Kupferblech 0,3359 g und bei der Glasröhre 0,0452 g. Hiergegen ergab sich, wenn man das specifische Gewicht des Silbers = 10,4 annimmt:

I. Platinblech.				II. Kupferblech.			
	Gewicht	nach d. Versilbern beob.	beob.-ber.		Gewicht	nach d. Versilbern beob.	beob.-ber.
in Luft	3,2648 g	4,1883 g		in Luft	7,8344 g	8,4659 g	
Wasser	3,1119	3,9461	—0,0006 g	Wasser	6,9574	7,5271	—0,0011 g
abs. Alk.	3,1430	3,9945	—0,0014	abs. Alk.	7,1351	7,7164	—0,0019
Salzlös.	3,0915	3,9115	—0,0023	Salzlös.	6,8362	7,3972	—0,0013
für Alkohol nach Wilhelmy			—0,1119	für Alkohol nach Wilhelmy			—0,3378

Der Umstand, dass die sämmtlichen Abweichungen zwischen den beobachteten und berechneten Gewichten von gleichem Vorzeichen sind, könnte ausser in Beobachtungsfehlern darin begründet sein, dass das spec. Gewicht des Silberüberzuges zu gross angenommen worden ist. Rechnet man mit einem spec. Gewicht gleich 10,2 anstatt 10,4, so verschwindet die Regelmässigkeit im Sinne der Abweichungen.

III. Glasröhre. Das 31 ccm haltende Volumen der Glasröhre verlangte eine sorgfältige Beobachtung der Temperatur bei Wägungen in den Flüssigkeiten. Hierüber, sowie über die Reduction der Wägungsergebnisse auf gleiche Temperaturen vgl. § 10. Dasselbst sind auch die einzelnen Wägungen zum grössten Theile aufgeführt, während hier nur je die Mittelwerthe angegeben werden sollen.

	Gewicht	nach d. Versilbern	
		beobachtet	beob.-ber.
in Luft	77,1984 g	77,2650 g	
Wasser, 4°	45,8935	45,9534	— 0,0003 g
abs. Alkohol, 16° .	52,2293	52,2928	+ 0,0020
Salzlösung, 16,8° .	41,5895	41,6489	+ 0,0001
für Alkohol nach Wilhelmj			— 0,0432

Wenn man die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Gewichten nicht in Versuchsfehlern, sondern in einer bemerklichen Verdichtung begründet ansehen will und dieselben auf die Oberflächeneinheit der entsprechenden Körper berechnet, so findet man, dass die Verdichtungscoefficienten von Wasser, Alkohol und Kochsalzlösung auf Glas, Kupfer und Platin sich von denjenigen auf Silber um höchstens $0,00001 \frac{g}{cm}$ unterscheiden können.

9. Hydrostatische Körper aus verschiedenen Substanzen. — Eine bemerkliche Verdichtung vorausgesetzt, werden im allgemeinen spezifische Gewichte einer und derselben Flüssigkeit, welche aus hydrostatischen Abwägungen verschiedener Körper hergeleitet sind, nicht übereinstimmen.

Die Flüssigkeit, an welcher die spezifische Gewichtsbestimmung vorgenommen wurde, war ein wässriger Alkohol von 75%. Als hydrostatische Körper waren die folgenden mit möglichst verschieden grosser Oberfläche gewählt worden; nämlich ein Stück Messingblech von 232 qcm Oberfläche, ein cylindrisches Stück Kupfer von 22 qcm Oberfläche und die im vorigen § 8 erwähnte Glasröhre. Das Volumen des Messingbleches betrug 5,8 ccm, das des Kupferstückes 7,6 ccm. Die spezifischen Gewichte des Weingeistes sind nach der Tabelle von Mendelejeff auf die Temperatur 8° C. reducirt. Die folgende Zusammenstellung enthält die Resultate der einzelnen Bestimmungen nebst den Beobachtungstemperaturen und die auf 8° reducirten Werthe.

I. Messingblech.			II. Kupfereylinder.		
Temp.	spec. Gew.	red. auf 8°	Temp.	spec. Gew.	red. auf 8°
7,55°	0,86573	0,86537	7,82°	0,86558	0,86545
8,73°	0,86497	0,86546	8,59°	0,86487	0,85535
8,76°	0,86479	0,86541	Mittel: 0,86540		
10,26°	0,86355	0,86538			
Mittel: 0,86541					

III. Glasröhre. Das Mittel aus 7 Bestimmungen mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 0,00001$, beträgt (red. auf 8°): 0,86541.

Die Resultate stimmen also innerhalb ihrer Fehlergrenze überein.

10. Hydrostatische Wägung und Pyknometer. — Die Resultate, welche die Bestimmungen des spezifischen Gewichts einer Flüssigkeit durch das Pyknometer und durch die hydrostatische Abwägung liefern, weichen um den in § 1 Formel III b entwickelten Ausdruck voneinander ab, wenn eine wahrnehmbare Verdichtung stattfindet. Diese Differenz würde nur dann verschwinden, wenn das Verhältniss des Verdichtungscoefficienten der Flüssigkeit zu dem des Wassers gleich dem spezifischen Gewichte der

Flüssigkeit wäre. Die Bedeutung eines Vergleiches zwischen dem durch das Pyknometer und dem durch die hydrostatische Wägung erhaltenen Resultat für die praktische Physik braucht kaum hervorgehoben zu werden.

Als hydrostatischer Körper diente die auch zu den Versuchen der §§ 8 und 9 benutzte Glasröhre von 181 qcm Oberfläche. Die Flüssigkeit befand sich in einem Cylinderglase von über 600 ccm Inhalt. Zum Schutz gegen Verdampfung und damit verbundene Abkühlung war das Glas zugedeckt. Ein Thermometer, in $\frac{1}{5}^{\circ}$ C. getheilt, hing bei jeder Wägung in der Flüssigkeit.

Das Pyknometer, von ca. 50 qcm innerer Oberfläche, war im wesentlichen nach dem von Mendelejeff¹⁾ gegebenen Vorbilde construiert und für das physikalische Institut von Dr. Geissler in Bonn bezogen worden. Das Volumen eines Theiles der beiden mit Millimetertheilung versehenen Eingussröhrchen wurde durch Calibriren mit Quecksilber bestimmt. Das Thermometer, mit seinem Reservoir in das Pyknometer eingeschmolzen, war in $\frac{1}{10}^{\circ}$ C. getheilt. Es wurde zusammen mit dem bei den hydrostatischen Wägungen benutzten Thermometer mit einem Normalthermometer von Dr. Geissler verglichen.

Sowohl die Temperatur der Flüssigkeit bei den hydrostatischen Wägungen, als auch die des Wasserbades, in welches das Pyknometer mit der Flüssigkeit zur Temperaturbestimmung eingesenkt war, hielt man der Zimmertemperatur möglichst nahe. Die Wägungen des Pyknometers wurden erst dann vorgenommen, wenn sich seine Temperatur von der der Luft im Wagekasten um weniger als 1° unterschied.

Die Gewichtsverluste der Glasröhre und die Nettogewichte der Flüssigkeiten im Pyknometer, dessen Füllung jedesmal durch Rechnung bis zu den obersten Theilstrichen der Röhrchen ergänzt wurde, sind wegen der Ungleich-

1) Pogg. Ann. CXXXVIII, p. 127. 1869.

armigkeit der Wage corrigirt und auf den leeren Raum reducirt worden.

Die specifischen Gewichtsbestimmungen wurden ausgeführt an käuflichem, absolutem Alkohol und an einer Kochsalzlösung von 18%. Zur Reduction der Flüssigkeitsgewichte auf bestimmte Temperaturen benutzte man für Wasser die von W. H. Miller¹⁾, für Alkohol die von Kopp²⁾, für die Kochsalzlösung die von Gerlach³⁾ angegebene Ausdehnung. Nach den Wägungen mit Wasser wurde die cubische Ausdehnung des Glases für die Röhre und das Pyknometer zu 0,000 026 angenommen.

Bekanntlich wird Glas, nachdem es mit einer Salzlösung in Berührung war, schwerer von Wasser benetzt. Man könnte vermuthen, dass dann auch die Verdichtung des Wassers auf Glas verändert oder ganz aufgehoben wäre. Um diese Unsicherheit zu vermeiden, liess man nach jeder Bestimmung mit Kochsalzlösung Glasröhre und Pyknometer längere Zeit, meist über Nacht, mit Wasser in Berührung stehen.

Es sollen zunächst die einzelnen Wägungen nebst ihren auf gleiche Temperaturen reducirten Werthen angeführt werden. Bei den Bestimmungen mit der Glasröhre sind auch die mit der versilberten Röhre angestellten und in § 8 erwähnten Wägungen nach Abzug der berechneten Gewichtsverluste des Silberüberzuges angegeben. Nur die Wägungen der versilberten Röhre in der Kochsalzlösung wurden ausgeschlossen, weil die Reduction von 17° auf 9° C., auf welche Temperatur die gleichzeitigen Bestimmungen mit der Röhre und im Pyknometer bezogen werden, nicht mit genügender Sicherheit ausgeführt werden kann. Für die Mittelwerthe der Wägungen sind je ihre wahrscheinlichen Fehler berechnet, und aus diesen die wahrscheinlichen Fehler in den spec. Gewichten hergeleitet worden.

1) Phil. Trans. London. p. 791. f. 1856. Vgl. Metr. Beiträge herausg. v. d. k. Norm. Eich. Comm. Nr. 1. p. 2.

2) Pogg. Ann. LXXII. p. 1. 1847.

3) Salzlösungen, Freiberg, 1859.

I. Gewichtsverluste der Glasröhre.

a. in Wasser.			b. in absolutem Alkohol.		
Temp.	Gewichtsverlust		Temp.	Gewichtsverlust	
	beobachtet	red. auf 4° C.		beobachtet	red. auf 16° C.
8,96°	31,3035 g	31,3051 g	16,66°	24,9516 g	24,9684 g
8,99	3037	3054	16,72	9515	9698
9,12	3022	3041	Versilbert; 0,0051 g abgezogen.		
9,15	3012	3032	15,98°	24,9695 g	24,9677 g
16,75	2804	3054	16,62	9521	9679
17,91	2749	3054	16,73	9471	9657
18,22	2728	3047	Mittel: 24,9679 g		
Versilbert; 0,0064 g abgezogen.			Wahrscheinl. Fehler: ±0,00056 g		
15,55°	31,2854 g	31,3053 g	c. in Kochsalzlösung.		
15,62	2847	3050			
15,81	2842	3052	Temp.	Gewichtsverlust	
Mittel: 31,3049 g				beobachtet	red. auf 9° C.
Wahrscheinl. Fehler: ±0,00016 g			9,17°	35,7062 g	35,7082 g
			9,34	7026	7065
			9,56	6995	7060
			Mittel: 35,7069 g		
			Wahrscheinl. Fehler: ±0,00044 g		

II. Gewichte der vom Pyknometer aufgenommenen Flüssigkeiten.

a. Wasser.			a. Wasser.		
Temp.	Gewicht		Temp.	Gewicht	
	beobachtet	red. auf 4° C.		beobachtet	red. auf 4° C.
$\pm 0,00°$	29,9174 g	29,9239 g	17,02°	29,8987 g	29,9238 g
$\pm 0,00$	9167	9232	17,30	8985	9249
+ 0,02	9167	9232	17,45	8977	9247
8,81	9229	9246	18,08	8948	9247
9,49	9217	9241	18,40	8923	9237
10,51	9191	9234	19,78	8862	9246
16,44	9022	9248	Mittel: 29,9241 g		
16,92	8994	9244	Wahrscheinl. Fehler: $\pm 0,00011$ g		

b. Absoluter Alkohol.			c. Kochsalzlösung.		
Temp.	Gewicht		Temp.	Gewicht	
	beobachtet	red. auf 16° C.		beobachtet	red. auf 9° C.
15,43 ⁰	23,8801 g	23,8663 g	8,46 ⁰	34,1390 g	34,1330 g
16,39	8567	8662	9,79	1224	1312
			10,34	1166	1314
	Mittel: 23,8662 g			Mittel: 34,1319 g	
	Wahrscheinl. Fehler ¹⁾ : ± 0,00050 g			Wahrscheinl. Fehler: ± 0,00038 g.	

Die aus diesen Zahlen sich ergebenden specifischen Gewichte des Alkohols und der Kochsalzlösung nebst ihren wahrscheinlichen Fehlern sind:

	Absoluter Alkohol bei 16°		Kochsalzlösung bei 9°	
	Spec. Gew.	Wahrscheinl. Fehler	Spec. Gew.	Wahrscheinl. Fehler
Glasröhre	0,796 32	± 0,000 018	1,140 47	± 0,000 015
Pyknometer	0,797 31	± 0,000 018	1,140 47	± 0,000 013

Durch diese Vergleichung wird ein Resultat gewonnen, welches ebenso sehr wie die Ergebnisse der in den vorhergehenden Paragraphen erwähnten Versuche den Zahlen von Wilhelmy widerspricht. Nach § 1 Formel (III) wird der durch die Oberflächenverdichtung hervorgebrachte Unterschied zwischen den nach den beiden Methoden ermittelten specifischen Gewichten den Werth des Ausdruckes: $S' \left(\frac{\beta}{S} - \frac{\beta'}{S'} \right) \left[\frac{O}{V} + \frac{O_1}{V_1} \right]$ darstellen; β und β' bezeichnen darin den Verdichtungscoëfficienten des Wassers und den der Flüssigkeit. Wenn man nun die mögliche Maximaldifferenz der aus den Versuchen hervorgegangenen Werthe für das specifische Gewicht des Alkohols und der Kochsalzlösung je zu 0,00005 veranschlagt, so ergibt sich, da das Verhältniss $\frac{O}{V}$ bei der Glasröhre gleich 5,8 und $\frac{O'}{V'}$ bei dem Pyk-

1) Hier ist der Fehler aus dem wahrscheinlichen Fehler der Bestimmung mit Kochsalzlösung gemäss dem Verhältniss $\frac{1}{3}$ der entsprechenden Fehler bei der Glasröhre ausgesetzt worden.

nometer gleich 1,7 war, dass sich die Verdichtungscoëfficienten des Alkohols und der Kochsalzlösung von dem des Wassers höchstens um $0,000\ 01 \frac{\text{g}}{\text{qcm}}$ unterscheiden können.

11. Einfluss von Gasabsorptionen auf das specifische Gewicht des Wassers. Da es bei den hydrostatischen Wägungen unmöglich war, die Absorption von Luft durch die Flüssigkeit zu verhindern, so musste deren Einfluss auf das specifische Gewicht besonders ermittelt werden. Doch habe ich mich dabei auf Wasser beschränkt, weil die Bestimmung der Aenderung im specifischen Gewichte durch Gasabsorption bei Wasser leicht auszuführen ist, und weil gerade die Wägungen mit Wasser bei sehr verschiedenen Temperaturen und also entsprechend verschiedenen Mengen absorbirter Luft angestellt sind.

Die Abwägung von ausgekochtem und von lufthaltigem Wasser im Pyknometer ergab die schon (p. 77) angeführten Werthe, die hier nochmals zusammengestellt werden sollen. Mit frisch ausgekochtem Wasser wurden die Gewichte erhalten (auf 4° C. reducirt):

29,9241 29,9244 29,9238 29,9249 29,9247 29,9237 29,9246 g.

Mit Wasser, welches durch andauerndes Schütteln mit Luft gesättigt war:

29,9248 und 29,9247 g.

Hiernach liegt die Aenderung der Dichtigkeit innerhalb der Beobachtungsfehler. Da der mittlere Fehler der einzelnen Bestimmung $\pm 0,0006$ g beträgt, so kann der Einfluss der Absorption von Luft auf das specifische Gewicht des Wassers den Werth $\pm 0,00002$ erreichen.

Osann hat ebenfalls das specifische Gewicht des mit Luft gesättigten Wassers zu bestimmen versucht.¹⁾ Er fand als Gewicht des in einem Pyknometer enthaltenen, luftfreien Wassers im Mittel aus zehn Versuchen: 6,1493 g bei 15,5°, und des lufthaltigen Wassers im Mittel aus fünf Versuchen 6,1478 g bei 15,5°. Indem er die Annahme

1) Kastner's Archiv. II. p. 72. 1830.

macht, dass der kleinste Werth bei den letzten fünf Versuchen, nämlich 6,1460 g, der richtigste sei, berechnet er die Dichtigkeit des lufthaltigen Wassers zu 1,000 585. Auch hier liegt die Aenderung des specifischen Gewichts innerhalb der Fehlergrenzen; denn die Differenz der angeführten Mittelwerthe beträgt 1,5 mg, und der mittlere Fehler der einzelnen Bestimmung berechnet sich zu 1,8 mg. — Es scheint sowohl nach Osann's, als nach den eigenen Beobachtungen, dass die Dichtigkeit des Wassers durch Absorption von Luft erhöht wird.

Zwei Wägungen von Wasser, welches mit Kohlensäure gesättigt worden war, ergaben in Uebereinstimmung mit den durch v. Wroblewski¹⁾ gefundenen Zahlen, dass sich das Wasser bei der Absorption der Kohlensäure bemerklich ausdehnt. Das Wasser war bei 740 mm Barometerstand und 15° C durch Schütteln mit Kohlensäure gesättigt worden. Die vom Pyknometer aufgenommenen Mengen wogen:

bei 15,74° 29,9102 g red. auf 17° 29,9050 g

„ 17,98 29,9002 „ „ „ „ 29,9048 „

Verglichen mit reinem Wasser von gleicher Temperatur, ergibt sich die Dichtigkeit des mit Kohlensäure gesättigten Wassers zu 1,00019 bei 17° (nach v. Wroblewski: 1,00022 bei 11°).

12. Dicke der Grenzschicht. — Es ist zu erwarten, dass die optischen Eigenschaften einer Flüssigkeit durch ihre Verdichtung auf der Oberfläche eines Körpers geändert werden. Die Flüssigkeitsschicht zunächst der benetzten Wand wird demgemäss ein anderes Lichtbrechungsverhältniss besitzen, als die unverdichtete Flüssigkeit. Ein Mittel, das Brechungsverhältniss dünner Flüssigkeitsschichten zu bestimmen, bietet sich in dessen Zusammenhange mit dem Grenzwinkel der Totalreflexion. Wenn die Flüssigkeit zwischen den Flächen zweier Glasprismen eingeschlossen ist, so liefert die Beobachtung des Grenz-

1) Wied. Ann. II. p. 501. 1877.

winkels der Totalreflexion erfahrungsgemäss für das Brechungsverhältniss denselben Werth, wie die Untersuchung mit dem Spectrometer. Man wird aber ein anderes Brechungsverhältniss und demzufolge eine Aenderung des Grenzwinkels beobachten, sobald man den Abstand der beiden Prismenflächen bis auf die doppelte Dicke der auf ihnen verdichteten Flüssigkeitsschichten verkleinert hat. Schon ehe die Prismenflächen soweit genähert worden sind, könnte es freilich sein, dass die Totalreflexion überhaupt aufhört, weil die Dicke der reflectirenden Schicht zu gering geworden ist. In jedem Falle aber werden derartige Versuche eine obere Grenze für die Dicke der verdichteten Oberflächenschicht ergeben.

Zwischen die Prismen des Abbe'schen Refractometers brachte man einen Tropfen Wasser oder Alkohol und stellte die Grenze der Totalreflexion auf das Fadenkreuz des Fernrohrs ein. Wurden nun die Prismen mehr und mehr zusammengedrückt, so zeigte sich die Lage der Grenze bis zu deren völligem Verschwinden unveränderlich.

Ein anderer Versuch wurde mit zwei Glasprismen angestellt, deren Flächen schwach convex gekrümmt waren. Die Prismen wurden fest miteinander verbunden, nachdem zwischen die aufeinander gelegten Flächen ein wenig Wasser oder Alkohol gebracht worden war. Um die Stelle der Berührung zeigte sich dann im durchfallenden Lichte der bekannte helle, ellipsenförmige Fleck, dessen grössere Axe bei geeigneter Stellung der Prismen durch die Grenze der Totalreflexion verlängert wird. Auf die Grenze wurde das Fadenkreuz eines kleinen Fernrohrs eingestellt und das Prismenpaar sich selbst parallel verschoben, bis der helle Fleck im Gesichtsfelde des Fernrohrs erschien. So konnte man beobachten, dass die Grenze ihre Lage bis zum Umfang des hellen Fleckes unveränderlich einhielt.

Quincke¹⁾ hat die Entfernung der Glasflächen an der Peripherie des Fleckes bestimmt und für Wasser

1) Pogg. Ann. CXXVII. p. 16. 1866.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. VIII.

zwischen Crownglasprismen gleich 0,002 mm gefunden. Die Dicke der verdichteten Schicht erreicht somit keinenfalls 0,001 mm.

13. Zusammenstellung der Resultate. — Die Ergebnisse der mitgetheilten Versuche führen auf die folgenden Schlüsse.

1. Die von Wilhelmy aufgestellten Zahlenwerthe der Verdichtung lassen sich nicht aufrecht erhalten.

2. Insofern man das im § 10 für den Alkohol und die Kochsalzlösung gewonnene Resultat auch auf andere benetzende Flüssigkeiten ausdehnen darf, ist es bei Ermittlung des specifischen Gewichtes einer Flüssigkeit gestattet, wenn man sich mit einer Genauigkeit von 0,002 % begnügt, den Einfluss der Verdichtung zu vernachlässigen; möge die Bestimmung mit dem Pyknometer oder durch hydrostatische Wägung ausgeführt werden.

3. Nach den im § 8 beschriebenen Versuchen können sich die Verdichtungen auf Glas, Kupfer und Platin von denen auf Silber um höchstens $0,00001 \frac{g}{qcm}$ unterscheiden. Es liegt keine Veranlassung vor, anzunehmen, dass andere Substanzen grössere Unterschiede zeigen werden. Man weiss nun von Gyps (nach Röntgen) und von Glimmer (§ 7) dass auch absolute Verdichtungszahlen keine grösseren Werthe aufweisen, und so wird man schliessen dürfen, dass überhaupt die Verdichtungscoefficienten höchstens von der Ordnung $0,00001 \frac{g}{qcm}$ sind.

Bestimmt man z. B. das specifische Gewicht D eines Körpers von dem Oberflächeninhalte O qcm und dem Volumeninhalte V ccm und lässt die Oberflächenverdichtung unberücksichtigt, so wird der hierdurch entstehende Fehler höchstens von der Ordnung $0,00001 \cdot D \cdot \frac{O}{V}$ sein.

4. Es steht allerdings noch nicht fest, ob die Oberflächenverdichtung überhaupt so unmerklich ist, dass man bei Wägungen gar keine Rücksicht darauf zu nehmen braucht.

Als unmöglich aber darf schon jetzt bezeichnet werden, dass so grosse Unterschiede, wie sie die verschiedenen Kilogrammbestimmungen gezeigt haben, auf Flüssigkeitsschichten zurückgeführt werden können, welche die eingetauchten Körper auf ihrer Oberfläche verdichten.

IV. *Ueber die specifische Wärme des Wassers; von S. Henrichsen.*

Bekanntlich hat Regnault¹⁾ die specifische Wärme des Wassers zuerst einer gründlichen Untersuchung unterworfen. Aus seinen Untersuchungen leitet er folgenden Ausdruck für die specifische Wärme bei t^0 her:

$$c_t = 1 + 0,00004t + 0,000\ 0009t^2.$$

Nach dieser Formel ist die Aenderung mit der Temperatur so klein, dass man sie bei den gewöhnlichen Untersuchungen über specifische Wärme vernachlässigen darf. Mit diesem Resultate wurde die Frage als erledigt angesehen, bis vor einigen Jahren Pfaundler und Platter²⁾, von dem Gedanken geleitet, dass sich in der Nähe von 4^0 besondere Variationen zeigen müssten, zwischen 0^0 — 13^0 eine Reihe sehr sorgfältig ausgeführter Versuche anstellten. Sie fanden in der That ein Minimum etwas unter 4^0 und ein bedeutendes Maximum ungefähr bei 7^0 . Ueberhaupt waren die gefundenen Variationen von erstaunlicher Grösse, verglichen mit den Regnault'schen Zahlen. Freilich wurden diese Resultate schon im folgenden Jahre von Pfaundler und Platter³⁾ selbst als unrichtig widerrufen. Eine eigenthümliche, vom Thermometer herrührende Fehlerquelle

1) Pogg. Ann. LXXIX. p. 335 1850.

2) Pogg. Ann. CXL. p. 574. 1870.

3) Pogg. Ann. CXLI. p. 573. 1870.

hatte ihre Beobachtungen verfälscht und in einer neuen Reihe, wo diese Fehlerquelle vermieden war, erhielten sie zwar noch einen ziemlich grossen Temperaturcoefficienten, aber keine sichere Abweichung in der Nähe von 4° . Indessen hatte ihre erste Abhandlung auch andere Physiker veranlasst, die Frage zu behandeln. Hirn¹⁾ und ungefähr gleichzeitig Jamin und Amaury²⁾ stellten Versuche an nach von den früheren etwas abweichenden Methoden. Hirn fand Werthe, die mit den letzten Resultaten von Pfaundler und Platter ungefähr übereinstimmt. Jamin und Amaury, deren Versuche sich bis zu 75° erstrecken, geben folgende Formel an:

$$c_t = 1 + 0,00110 t + 0,000\ 0012 t^2.$$

Die durch diese Formel gegebene Aenderung mit der Temperatur ist viel kleiner, wie die von Hirn, Pfaundler und Platter für niedere Temperaturen gefundene, aber immerhin bedeutend grösser, als die Regnault'sche. Noch später hat Wüllner eine nicht vollendete Arbeit von seinem Schüler Münchhausen³⁾ veröffentlicht, wonach die specifische Wärme durch die Formel:

$$c_t = 1 + 0,000\ 301\ 92 t$$

ausgedrückt sein sollte. Endlich liegt noch eine Doctor-dissertation von Marie Stamo⁴⁾ vor, die nach einer sehr umständlichen Methode den Temperaturcoefficienten durch Beobachtungen bei 59° und 77° zu bestimmen versuchte. Ihre sämtlichen fünfzehn Werthe schwanken für den Aenderungscoefficienten zwischen $\alpha_{59} = 0,001\ 5452$ und $\alpha_{11} = 0,001\ 0008$, woraus sie die Mittelzahl:

$$\alpha = 0,001\ 255\ 05$$

1) Compt. rend. LXX. p. 661. 1870.

2) Compt. rend. LXX. p. 831. 1870.

3) Wied. Ann. I. p. 592. 1877.

4) Inauguraldiss. Beibl. III. 344. 1879.

zieht, die übrigens nicht viel von den Jamin'schen Zahlen abweicht.

Hieraus geht hervor, dass alle späteren Untersuchungen den Regnault'schen entschieden widersprechen. Zur Entscheidung dieser Frage habe ich durch die vorliegende Arbeit einen Beitrag zu liefern gesucht. Ich habe zu meinen Untersuchungen das Bunsen'sche Eiscalorimeter benutzt. In Betreff der Aufstellung und Behandlung des Instrumentes, verweise ich auf Bunsen's Originalabhandlung und die Vorschriften von Schuller und Wartha. Nur möchte ich folgende Bemerkung beifügen. Bunsen hatte ursprünglich zum Ablesen des Quecksilberstandes im Calorimeter ein horizontalliegendes Capillarrohr benutzt. Dieses Capillarrohr wurde von Schuller und Wartha durch ein kurzes, nicht capillares Rohr ersetzt, dessen äusseres, etwas herabgebogenes Ende mit einer eigenthümlich construirten, in Quecksilber tauchenden Spitze versehen war. Die Ablesungen geschahen mittelst Wägungen des hereingesogenen Quecksilbers. Möglicher Weise ist diese Beobachtungsmethode die genaueste, aber sie ist sehr zeitraubend wegen der vielen erforderlich genauen Wägungen. Andererseits kann gegen das Capillarrohr eingewandt werden, dass der Quecksilberfaden häufig träge ist, nicht genau der Abschmelzung folgt, sondern eine kürzere oder längere Strecke zurück bleibt. Diese allerdings erhebliche Fehlerquelle habe ich dadurch beseitigt, dass ich am äusseren Ende des Capillarrohres ein kleines Manometer angeschmolzen habe, mittelst dessen ich einen Quecksilberdruck von 100 bis 150 mm auf den Faden ausüben konnte. Dadurch wurde zugleich das Rohr hermetisch gegen Staub und Feuchtigkeit verschlossen.

Bei Anwendung des Capillarrohres ist von besonderer Wichtigkeit, dass das Quecksilber rein und vollkommen trocken ist. Das Seitenrohr des Calorimeters muss daher nach dem Einfüllen des Wassers sehr sorgfältig gereinigt und getrocknet werden. Diese Operation ist bei der unbequemen Form des Rohres etwas schwierig. Ich

habe daher das Seitenrohr aus zwei Theilen fertigen lassen, die mittelst eines Schlifles bei *a* (Taf. I Fig. 5) verbunden sind.

Beim Herstellen der Eisschicht im Calorimeter bedient man sich sehr zweckmässig einer Wasserluftpumpe. Fast ebenso schnell gelangt man mit Hülfe eines dickwandigen Kautschukballons zum Ziele, den man abwechselnd zusammendrückt und loslässt (vgl. Taf. I Fig. 5).

Das zu untersuchende Wasser wurde in ein flaschenförmiges Gefäss von reinem Silber von ungefähr 0,7 cem Rauminhalt eingeschlossen, das oben durch einen kleinen Silberstöpsel, der zuletzt mit einer äusserst geringen Menge Loth angelöthet wurde, verschlossen werden konnte. Das Gefäss wurde bei ungefähr 90° mit frisch ausgekochtem, destillirtem Wasser vollständig gefüllt und von Zeit zu Zeit gewogen, um das Dichtbleiben zu controliren; das Gewicht erhielt sich unverändert während der ganzen Versuchsreihe.

Der Erwärmungsapparat war folgendermassen eingerichtet. Ein an beiden Enden offenes Rohr *a* (Taf. I Fig. 6) war von einem doppelwandigen Cylinder *bc*, der die Zu- und Ableitungsröhre *d* und *e* trug, umgeben. Das obere Ende des Rohres war mit einem Korke, in dem das Thermometer befestigt war, das untere mittelst eines verschiebbaren Bodens verschlossen. Das Silbergefäss wurde unmittelbar unter dem Thermometer auf einen mit einem Haken versehenen Stabe aufgehängt. Mittels eines Griffes *f* konnte der Stab gedreht und das Silbergefäss von dem Haken abgestreift werden, indem es dabei gegen einen seitlichen Anschlag gedrückt und zugleich der Boden zur Seite geschoben wurde. Mehrere Versuche wurden angestellt, während das untere Ende offen war; das Thermometer stand dann selbst bei den höchsten Temperaturen nur 0,2°–0,3° niedriger als bei verschlossenem Ende. Das Silbergefäss war dabei herausgenommen.

Die Erwärmung wurde mittelst Wasserdampf, Alko-

holdampf und für die niederen Temperaturen nach Angabe von Hrn. Prof. G. Wiedemann durch Wasserheizung bewerkstelligt. Diese letzte Methode zeigte sich sehr zweckmässig; nur musste die Erwärmung Tag und Nacht ununterbrochen fortgesetzt werden, um einen allzu-grossen Zeitverlust zu vermeiden. Die Anordnung ist aus Taf. I Fig. 7 ersichtlich. Das Wasser wurde im Gefässe *A* erwärmt und circuirte in der Richtung des Pfeiles. Hierbei ist indessen zu bemerken, dass die Temperatur im untern Theile des Erwärmungsapparates wahrscheinlich ein wenig höher ist wie im obern. Um dies zu beseitigen, wurde in dem innern Cylinder ein Rührapparat angebracht, der durch ein Uhrwerk im Gange gehalten wurde. Bei speciell darüber angestellten Versuchen zeigte sich dann die Temperatur constant in der ganzen Länge der Röhre. Bei den Versuchen mit gefülltem Silbergefässe wurde die Erwärmung wenigstens eine Stunde, nachdem die Temperatur des Thermometers constant geworden, fortgesetzt; bei leerem Gefässe wurden 20 Minuten als hinreichend angesehen. Wenn die Erwärmung zu Ende war, wurde der Apparat über das Calorimeter gebracht, das Silbergefäss möglichst schnell hineinfallen gelassen und der Apparat wieder entfernt. Die ganze Operation dauerte nur wenige Secunden. Um indess zu beobachten, ob nicht dabei durch den Erwärmungsapparat das Calorimeter merklich erwärmt wurde, stellte ich wiederholte Versuche mit leerem Apparate an, aber selbst bei den höchsten Temperaturen konnte keine Erwärmung beobachtet werden.

Die benutzten Thermometer wurden zweimal mit dem Luftthermometer verglichen und die festen Punkte von Zeit zu Zeit untersucht. Die Correction für den herausragenden Faden wurde bei 100° experimentell bestimmt und für die übrigen Temperaturen entsprechend berechnet.

In den folgenden Tabellen bedeutet *T* die Temperatur des erwärmten Körpers, *t* die Lufttemperatur, *C* die ab-

gegebene Wärmemenge in einer willkürlichen Einheit. Diese letztere Grösse enthält schon die Correction für die Einwirkung der Lufttemperatur und der constanten Abschmelzung.

A. Das Silbergefäss gefüllt.

Tabelle 1a.

<i>T</i>	<i>t</i>	<i>C</i>
99,00	10,4	608,2
98,90	10,9	608,2
99,15	10,8	610,7
99,00	10,6	610,6
99,35	11,0	610,8
99,45	9,1	611,7
99,35	9,8	611,9
99,20	9,6	611,6
98,80	10,0	607,8
Mittel 99,15	—	610,2
$\mu = 0,23 \%$		

Tabelle 1b.

<i>T</i>	<i>t</i>	<i>C</i>
98,40	7,0	602,6
98,30	7,0	602,5
98,15	7,1	603,0
98,30	7,3	606,7
98,30	7,4	605,5
98,70	7,6	608,3
97,90	7,5	603,0
98,15	7,8	603,0
98,50	8,0	607,5
98,05	7,5	604,2
Mittel 98,27	—	604,6
$\mu = 0,46 \%$		

Hauptmittel von 1a und 1b. $T = 98,71$. $C = 607,4$.

Tabelle 2a.

<i>T</i>	<i>t</i>	<i>C</i>
76,55	10,0	467,8
76,30	9,3	466,6
76,40	9,9	464,4
76,40	9,3	465,1
76,45	9,3	463,9
76,50	10,0	464,7
76,55	10,1	465,2
Mittel 76,46	—	465,4
$\mu = 0,46 \%$		

Tabelle 2b.

<i>T</i>	<i>t</i>	<i>C</i>
78,10	7,0	476,3
76,95	7,1	469,4
76,90	6,8	467,9
76,55	7,0	468,1
76,55	6,9	466,6
76,45	7,2	464,6
76,80	7,1	468,4
76,90	7,3	466,6
76,95	7,4	468,3
77,05	7,4	471,3
Mittel 76,92	—	468,8
$\mu = 0,45 \%$		

Hauptmittel von 2a und 2b. $T = 76,69$. $C = 467,1$.

Tabelle 3.

<i>T</i>	<i>t</i>	<i>C</i>
51,75	9,9	313,9
58,45	11,0	354,1
52,80	10,0	321,0
56,50	10,0	341,5
53,70	9,1	326,4
57,00	10,7	347,0
59,80	11,0	361,6
55,45	9,7	335,4
51,10	10,3	309,2
Mittel 55,17	—	334,5
$\mu = 0,45\%$		

Tabelle 4.

<i>T</i>	<i>t</i>	<i>C</i>
42,10	8,3	254,5
43,45	9,5	263,7
43,00	7,0	263,0
44,30	7,5	268,0
43,65	7,9	266,5
42,15	8,4	258,7
40,90	9,1	247,4
41,95	9,1	254,3
42,65	9,2	260,0
44,90	9,1	273,0
Mittel 42,91	—	260,8
$\mu = 0,62\%$		

Tabelle 5a.

<i>T</i>	<i>t</i>	<i>C</i>
26,55	8,4	159,8
26,15	8,4	157,3
24,85	8,9	148,9
24,95	8,9	149,8
26,05	9,0	157,6
27,00	8,8	161,6
32,10	9,1	193,5
25,30	8,7	151,6
26,80	8,9	160,1
Mittel 26,64	—	160,1
$\mu = 0,69\%$		

Tabelle 5b.

<i>T</i>	<i>t</i>	<i>C</i>
23,25	8,4	139,5
24,80	7,9	149,5
20,50	9,2	124,2
19,40	8,4	116,2
22,05	8,9	132,1
23,75	9,3	143,9
25,90	9,0	155,3
25,75	9,3	154,9
23,65	9,7	142,0
22,65	9,6	135,6
Mittel 23,17	—	139,3
$\mu = 1,01\%$		

Hauptmittel aus 5a und 5b. $T = 24,91$. $C = 149,7$.

B. Das Silbergefäss leer.

Tabelle 6.

<i>T</i>	<i>t</i>	<i>C</i>
96,50	10,1	105,6
97,10	9,9	107,3
96,40	9,6	106,1
97,20	9,5	106,8
96,75	9,7	106,7
97,70	10,2	108,3
97,65	9,9	107,1
97,90	9,8	107,8
97,90	10,0	107,3
Mittel 97,23	—	107,0
$\mu = 0,65\%$		

Tabelle 7.

<i>T</i>	<i>t</i>	<i>C</i>
75,7	9,8	83,6
75,7	9,9	83,7
75,6	10,1	82,9
75,6	10,0	82,7
75,6	10,2	83,2
75,6	9,7	82,3
75,7	9,9	83,0
75,9	10,0	83,2
75,8	9,8	82,7
Mittel 75,7	—	83,0
$\mu = 0,84\%$		

Tabelle 8.

<i>T</i>	<i>t</i>	<i>C</i>
45,3	9,7	50,1
48,9	9,9	53,4
49,1	10,1	53,3
50,8	9,8	55,5
49,7	10,2	54,5
51,4	10,3	56,0
45,5	10,0	49,8
51,6	10,1	56,4
Mittel 49,0	—	53,6
$\mu = 0,93\%$		

Tabelle 9.

<i>T</i>	<i>t</i>	<i>C</i>
31,1	10,3	33,8
32,6	10,1	35,3
32,1	10,5	34,7
32,2	10,4	35,4
26,9	9,9	29,6
26,7	10,2	29,7
26,2	10,2	28,0
26,6	10,3	29,1
Mittel 29,3	—	31,9
$\mu = 2,50\%$		

Die unter jeder Tabelle aufgeführte Grösse μ gibt in Procenten die grösste Abweichung der Einzelwerthe von dem Mittel an. Um μ zu bestimmen, sind alle Einzelwerthe für die Mitteltemperatur umgerechnet; ich habe aber diese Werthe nicht angegeben, um die Tabellen nicht mit zu vielen Zahlen zu belasten. In Tabelle 9 hat μ einen ziemlich erheblichen Werth; da aber der Wasserwerth des Silbergefässes nur $\frac{1}{4}$ des angewandten Wassers ist, so hat diese Unsicherheit keinen bedeutenden Einfluss auf das Resultat. Dagegen sind die in der Abtheilung *B* gefundenen Zahlen überhaupt nicht so übereinstimmend, dass man daraus mit einiger Gewissheit die specifische Wärme des Silbers bestimmen konnte.

Bei den Berechnungen habe ich folgenden Weg eingeschlagen. Zunächst wurden aus den für das Silbergefäss gefundenen Werthen, die eine ganz schwache Zunahme der Wärmecapacität mit der Temperatur angeben, durch Interpolation die Werthe berechnet, die den in Reihe *A* benutzten Temperaturen entsprechen. Diese wurden von den Werthen *C* subtrahirt und aus den so für das Wasser allein gefundenen Wärmemengen die Wärmecapacität nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 10.

T	98,71 ⁰	76,69 ⁰	55,17 ⁰	42,91 ⁰	24,91 ⁰
C_A	607,4	467,1	334,5	260,2	149,7
C_B	108,6	84,1	60,3	46,8	27,1
beob. $C_A - C_B$	498,8	383,0	274,2	213,4	122,6
ber. $C_A - C_B$	498,8	384,2	274,5	212,7	122,8

Hieraus ergab sich die wahre Wärmecapacität des Wassers bei t^0 :

$$c_t = 1 + 0,000\,315\,6\,t + 0,000\,004\,045\,t^2.$$

Mit Hülfe dieser Formel ist die letzte Reihe der obigen Tabelle berechnet.

Meine Untersuchungen haben also ein Resultat geliefert, das ungefähr in der Mitte zwischen den Regnault'schen und Jamin'schen Zahlen liegt. Ausserdem ist zu bemerken, dass der Coëfficient für t^2 verhältnissmässig sehr gross, also die entsprechende Curve verhältnissmässig stark gekrümmt ist. Das ist aber bei den hier in Rede kommenden kleinen Zahlen nicht sehr wesentlich und kann leicht durch Beobachtungsfehler erklärt werden. Selbst eine lineare Function würde die gefundenen Zahlen mit einer Abweichung von weniger als einem Procente wiedergeben können.

Berechnet man die specifische Wärme für 10⁰ und 20⁰, so findet man:

$$c_{10} = 1,0034 \quad c_{20} = 1,0079.$$

Der Unterschied, kaum $\frac{1}{2}$ Proc., ist eine Grösse von der Ordnung der Beobachtungsfehler bei den gewöhnlichen calorimetrischen Untersuchungen. Wenn man bedenkt, dass bei denselben die Temperaturerhöhungen des Wassers selten 5⁰ übersteigen, so würde man hiernach die Wärmecapacität des Wassers als nahezu constant behandeln können.

Mit Rücksicht auf meine zahlreichen Beobachtungen und auf die befriedigende Uebereinstimmung der gefunde-

nen Werthe glaube ich behaupten zu können, dass das gefundene Resultat nicht sehr viel von der Wahrheit abweichen kann, da ich eine grössere constante Fehlerquelle nicht für wahrscheinlich erachte. Zur Uebersicht stelle ich die Werthe der specifischen Wärme bei 100° zusammen, insofern sie sich aus den angegebenen Formeln berechnen lassen.

Regnault	Jamin	Stam	Münchhausen	Henrichsen
$c_{100} = 1,013$	1,122	1,125	1,030	1,071
Phys.-chem. Laborat. d. Univ. Leipzig, Juni 1879.				

V. Ueber die Veränderung, welche die Oberfläche des Platins und des Palladiums durch die Sauerstoffpolarisation erfährt; von K. R. Koch.

Bei den Versuchen der Herren Warburg und v. Babo: „Ueber eine Methode zur Untersuchung der gleitenden Reibung fester Körper“¹⁾ hat sich gezeigt, dass die Grösse der Reibung bei Anwesenheit einer Flüssigkeitsschicht zwischen den reibenden Flächen in hohem Grade veränderlich ist. Diese Veränderlichkeit (welche dem Einflusse der Oberflächenkräfte der zwischenliegenden Flüssigkeitsschicht zuzuschreiben ist) erinnert an die Unregelmässigkeiten, welche die Steighöhen in Capillarröhren zeigen. Hr. Lippman hat jedoch gezeigt, dass für die Berührung von Quecksilber und verdünnter Schwefelsäure jene Inconstanz verschwindet, wenn die electromotorische Kraft (der Wasserstoffpolarisation) an der Berührungsfläche constant erhalten wird.²⁾ Es liegt nun die Frage nahe, ob jene bei Anwesenheit einer Flüssigkeitsschicht variable Grösse der Reibung ebenfalls durch eine an der Oberfläche des rei-

1) Wied. Ann. II. p. 406 ff. 1877.

2) Pogg. Ann. CXLIX. p. 550. 1873.

benden Körpers hervorgerufene Polarisation constant würde, eine Untersuchung, die ich auf Hrn. Prof. Warburg's Vorschlag unternahm. Die Versuche bei der Reibung von Platin oder Palladium auf Glas in destillirtem Wasser ergaben dies nicht; wenigstens zeigten die erhaltenen Werthe keine grössere Uebereinstimmung untereinander, als die ohne Polarisation gefundenen. Dagegen ergab sich die Thatsache, dass die Reibung bedeutend zunahm, wenn die reibende Fläche die Anode war, sich nicht änderte, wenn sie die Kathode war.

Zur Untersuchung wurde der von den Herren Warburg und v. Babo bei ihren Versuchen (vgl. die oben citirte Abhandlung) benutzte Apparat angewandt; nur war hierbei die reibende Glaslinse (l. c. Fig. 5a) durch eine Platinkugel ersetzt, anstatt der planen Glasplatte *g* (Fig. 5b), auf der die Linse rieb, war eine concave Glaslinse genommen, auf deren Rand ein kreisförmig gebogener Platindraht lag, der mit dem einen Pole einer Kette in Verbindung gesetzt war; die reibende Kugel war mit dem andern Pole leitend verbunden. Befand sich nun auf der concaven Linse ein Tropfen Wasser, in den der Draht und die Kugel tauchten, so trat bei geschlossener Kette an ihnen eine Polarisation auf, die durch einen eingeschalteten Commutator bald in dem einen, bald in dem andern Sinne hervorgerufen werden konnte. Bei den Versuchen wurde mit so schwachen electromotorischen Kräften gearbeitet, dass eine sichtbare Gasentwicklung nicht erfolgte, und ein in den Strom eingeschaltetes Galvanometer keinen Strom anzeigte.

Die unten angegebenen Zahlen sind nach den in der oben citirten Abhandlung aufgestellten Formeln berechnet und bedeuten die zwischen bestimmten Grenzen stattfindende mittlere Abnahme der Schwingungsamplituden, so weit dieselbe durch die Reibung auf der Linse verursacht ist. Diese Abnahme erfolgt nicht gleichmässig, sondern verringert sich mit abnehmender Amplitude (vgl. in der folgenden Tabelle die Werthe von *F*.)

Schwingung	Amplitude in Scalentheilen	F.	Mittel
0	292,4	15,04	} 12,7
5	215,8	13,00	
10	150,3	11,57	
15	92,8	11,2	
19	49,0	—	

In den späteren Tabellen sind nur die Mittel von F. angegeben, welche aus den verschiedenen zwischen den Amplituden von 2° — 12° erhaltenen Werthen und aus wiederholten Versuchen bei derselben Einstellung des Apparates berechnet sind. Die Zahlen der verschiedenen Beobachtungsreihen sind nicht miteinander vergleichbar, da nach einer jeden der Apparat auseinander genommen und neu eingestellt werden musste. Angewandt wurde als electromotorische Kraft, wenn nichts anderes bemerkt ist, 1 Daniell und als Flüssigkeit destillirtes Wasser. Die Bezeichnungen P_h und P_o bedeuten „Wasserstoff- und Sauerstoffpolarisation“ welche immer als an der reibenden Kugel stattfindend zu verstehen ist. o. Str. bedeutet „ohne Strom.“ Von den vielen angestellten Versuchen theile ich die folgenden mit:

Reihe I	o. Str. 13,4	$P_h = 13,4$	
„ II	o. Str. 19,8	$P_o = 31,3$	
„ III	o. Str. 18,7	$P_h = 16,8$	o. Str. 17,5
	$P_h = 17,6$	o. Str. 18,5	$P_h = 18,3$ $P_o = 28,8$
Reihe IV	o. Str. 17,5	$P_o = 33,5$	$P_h = 16,8$
	$P_o = 34,4$	$P_h = 19,8$	$P_o = 33,9.$

Man sieht aus diesen Zahlen, dass das Auftreten der Wasserstoffpolarisation an der Kugel die Reibung nicht beeinflusst, dass die Sauerstoffpolarisation dagegen sie bedeutend vergrößert. Ferner geht aus Reihe IV hervor, dass diese Zunahme bei der Umkehrung des Stromes verschwindet. Und zwar geschieht dies, wie andere Versuche zeigten, bei der Umkehrung des Stromes sofort, bei der

blossen Unterbrechung jedoch nur allmählich. Zugleich wird es hiernach wahrscheinlich, dass die Veränderung bloß mechanischer Natur ist, und dass die Zunahme der Reibung nicht dadurch entsteht, dass der electrolytisch ausgeschiedene Sauerstoff das Metall angreift.

Um dies näher zu untersuchen und die Bedingungen festzustellen, an welche jene Oberflächenänderung der positiven Electrode geknüpft ist, wurden folgende Versuche angestellt.

Es könnte erstens der Fall sein, dass der Strom diese Zunahme an seinem positiven Pole, ohne dass Polarisation eintritt, in irgend einer Weise bewirkt. Um hierüber zu entscheiden, wurde die Flüssigkeit ausgeschaltet und die concave Glaslinse, auf welcher die Kugel rieb, durch eine Metallplatte ersetzt. Der Strom rief alsdann, in welcher Richtung er auch hindurch geschickt wurde, keine Veränderung der Reibung hervor. Daraus folgt, dass diese Oberflächenänderung des positiven Poles nur bei Anwesenheit einer electrolytischen Flüssigkeit, d. h. bei einer stattfindenden Polarisation eintritt.

Es lässt sich ferner zeigen, dass die Anwesenheit des Sauerstoffs für das Zustandekommen der Zunahme der Reibung nothwendig ist. Schafft man nämlich auf irgend eine Weise den Sauerstoff fort, so zeigt sich die erwähnte Veränderung nicht. Denn wurde dem Wasser eine Lösung von Pyrogallussäure zugesetzt, die bekanntlich die Eigenschaft hat, den Sauerstoff fortzunehmen, so fand keine Zunahme der Reibung statt:

$$\text{o. Str. } 12,3 \quad P_h = 12,2 \quad P_o = 13,1.$$

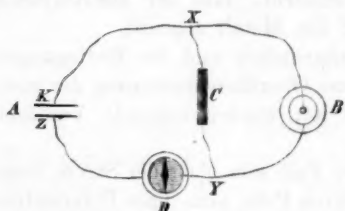
Benutzte man umgekehrt zuerst destillirtes Wasser und erhielt bei P_o eine Zunahme der Reibung, so verschwand dieselbe sofort bei Zusatz von Pyrogallussäure:

$$\text{o. Str. } 19,8 \quad P_o = 31,3$$

$$P_o [\text{Pyrogallussäure zugesetzt}] = 18,8.$$

Wendet man Ströme von schwächerer electromotorischer Kraft als 1 Daniell an, so sinkt auch die Zunahme der

Reibung, doch ist sie selbst noch bei sehr schwachen electromotorischen Kräften bemerkbar. Durch folgende Anordnung konnte der Strom beliebig geschwächt werden.



Ist *A* (s. d. Fig.) die Kette, *D* das Galvanometer, *B* die Glasplatte mit Platinring und Platinkugel in destillirtem Wasser, und ist *C* ein beliebig zu verändernder Widerstand, welcher in der Weise, wie

die Figur es zeigt, in den Stromkreis eingeschaltet ist, so ist die Potentialdifferenz (δ) an den Punkten der Stromverzweigung *X* und *Y* (die der electromotorischen Kraft der Polarisation in *B* gleich ist, da die Stromintensität = 0 ist) gleich:

$$\frac{E w_3}{w_1 + w_2},$$

wo w_1 der Widerstand in *XADY*, w_2 der in *XCY* und *E* die electromotorische Kraft der Kette, also hier = 1 Dan. ist. Die Versuche ergaben:

$$\begin{aligned} \text{o. Str.} &= 14,1 & P_o [\delta = \frac{1}{31} \text{ Dan.}] &= 16,6 \\ & & P_o [\delta = 1 \text{ Dan.}] &= 29,1. \end{aligned}$$

Auch wenn die angewandte Kette so stark ist, dass ein Strom durch den Apparat geht, erhält man dieselben Erscheinungen:

$$\text{o. Str.} = 17,5 \quad P_o [\text{durch 3 Bunsen}] = 34,7.$$

Die Versuche wurden nun noch in verschiedener Weise variirt.

Benutzt man statt des destillirten Wassers verdünnte Schwefelsäure (20 Proc.), so zeigen sich die gleichen Erscheinungen. Um ferner die Gasentwicklung möglichst auf die Stelle, an der die Reibung stattfindet, zu concentriren, wurde die Kugel bis in die Nähe dieser Stelle mit Firniß überzogen; eine Veränderung der besprochenen Erscheinungen wurde jedoch hierdurch nicht hervorgerufen.

Ausser dem Platin wurden noch andere Metalle der Goldgruppe als Electroden benutzt; von diesen zeigte das Palladium dieselben Erscheinungen wie das Platin; beim Gold (18 Kar.) jedoch war keine Zunahme der Reibung bei der Sauerstoffpolarisation zu bemerken, überhaupt schwankte bei diesem Metalle die Grösse der erhaltenen Werthe innerhalb weiterer Grenzen als beim Platin und Palladium.

Als allgemeines Resultat der Untersuchung kann die Thatsache bezeichnet werden, dass die Sauerstoffpolarisation am Platin und Palladium die Reibung dieser Metalle gegen eine mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure bedeckte Glasfläche vergrössert. Es liessen sich wohl Hypothesen zur Erklärung dieser Thatsache aufstellen, indessen vermag ich bis jetzt keine streng zu beweisen.

Zusatz. Es lag die Frage nahe, ob die positive Electrode auch electromotorisch in anderer Weise verändert würde als die negative. Untersuchungen hierüber sind von Svanberg, Poggendorff, Beetz, Gaugain und Raoult gemacht¹⁾, doch wurden dieselben immer nur beim Maximum der Polarisation und mit Ausnahme einiger Versuche von Gaugain in stärker concentrirten Flüssigkeiten angestellt. Ich benutzte Platinelectroden in destillirtem Wasser, das eine Spur angesäuert war. Bei einem Strome, welcher keine sichtbare Zersetzung hervorrief, war die electromotorische Kraft der Polarisation durch den Sauerstoff wesentlich grösser als die durch den Wasserstoff. War das Maximum der Polarisation erreicht, und trat Gasentwicklung ein, so verhielten sich die Electroden umgekehrt, d. h. die Polarisation der Wasserstoffelectrode war stärker als die der Sauerstoffelectrode. Eine Erklärung für die beobachtete Zunahme der Reibung durch die Sauerstoffpolarisation gibt dies natürlich nicht.

Freiburg, Physik. Inst., 12. Juni 1879.

1) Die Literatur siehe: Wied. Galv. II. Aufl. I. p. 691.

VI. Ueber die electromotorischen Kräfte von Gaselementen; von Benj. Osgood Peirce jun.

I. Einleitung.

Seit Grove¹⁾, der zuerst eine Beschreibung der Gaselemente, welche seinen Namen tragen, publicirte, hat eine Anzahl Physiker Versuche über die electromotorischen Kräfte verschiedener Combinationen angestellt, indem sie die Gase in Cylinder über angesäuertem Wasser einschlossen und zwei Electroden einander gegenüber setzten, nachdem sie dieselben so gestellt hatten, dass sie theils der Wirkung der in den Cylindern befindlichen Gase ausgesetzt waren, theils in die Flüssigkeit tauchten.

Zuerst zeigte Schönbein²⁾ und Matteucci³⁾, dass die Absorption des Gases durch die Electroden die directe Ursache des von dem Gaselemente erzeugten Stromes sei, dann veröffentlichte Grove⁴⁾ eine Spannungsreihe von Gasen, und im J. 1849 theilte Beetz⁵⁾ die Resultate einer Anzahl sehr sorgfältiger Messungen der electromotorischen Kräfte der Gaselemente mit, welche auf das Daniell'sche Element als Einheit bezogen waren.

Die Beetz'schen Versuche zeigen, dass die Gase gerade wie die Metalle einem Spannungsgesetze gehorchen, und dass die Reihenfolge unabhängig ist von dem Stoffe, aus welchem die Electroden hergestellt sind, obgleich die absoluten Werthe der electromotorischen Kräfte beim Gebrauche von Gaskohle nur 0,42 so gross sind, als die mit platinirten Platinplatten erhaltenen. Die neueren Resultate von Gaugain⁶⁾ und Morley⁷⁾ stimmen nicht in allen Punkten

1) Philos. Mag. (3), XIV. p. 129. 1839; XXI. p. 417. 1842.

2) Pogg. Ann. LVI. p. 135. 235. 1842.

3) Compt. rend. VII. p. 741. 1838 und XVI. p. 846. 1843.

4) Pogg. Ann. LXXVII. p. 493. 1849.

5) Pogg. Ann. LXXVII. p. 493. 1849.

6) Compt. rend. LXIV. p. 364 und LXV. p. 462. 1867.

7) Philos. Mag. (5) V. p. 272—281. 1878.

mit denen anderer Beobachter überein. So schien es mir wünschenswerth, selbst eine Reihe von Versuchen über die electromotorischen Kräfte der Gaselemente anzustellen.

II. Apparate und Versuche.

Bei meinen Versuchen besteht jedes Element aus zwei je $1\frac{1}{2}$ l haltenden Glasgefäßen, welche durch eine Ω -förmige, mit Wasser gefüllte Röhre verbunden sind. Um einen directen Austausch von Flüssigkeit zwischen den Gefäßen zu vermeiden, wurden die Enden der Röhre mit Stücken von Blase bedeckt und dieselbe erst unmittelbar vor dem Versuche eingesenkt. Cylinder von ungefähr 40 mm Durchmesser wurden in das Wasser gestellt und durch Aufsaugen der Flüssigkeit durch dünne, an den obern Theil der Cylinder angeschmolzene und mit einem Hahne versehene Glasröhren gefüllt. Um die Flüssigkeit anfangs möglichst frei von Gas zu haben, wurde dasselbe in den meisten Fällen durch jene Röhre eingeführt. Im Laufe der Untersuchungen wurde das Wasser in den Gefäßen oft umgerührt, aber im allgemeinen ohne die geringste Wirkung auf die electromotorische Kraft des Elementes.

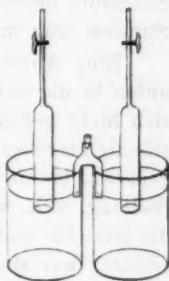


Fig. 1.

In die Glasröhren wurden die Electroden von unten eingeführt. Dieselben bestanden aus Platinblechen, welche an Stückchen Platindraht angeschweisst waren. Letztere waren in die kürzeren Schenkel von L -förmigen Glasröhren so eingeschmolzen, dass die Platinbleche aufrecht standen. Durch jede Röhre ging ein Kupferdraht, der an einem Ende an dem Platindraht mit Platinblech befestigt war, und dessen anderes Ende mit dem Messapparate verbunden werden konnte. Nachdem die die Bleche tragenden Platindrähte in die kürzeren Schenkel der Glasröhre eingeschmolzen



Fig. 2.

waren, wurden die Platinbleche mit Kalilauge und Salpetersäure gewaschen und in einer schwachen Lösung von Platinchlorid 5—6 Minuten lang zur Kathode von 2—4 Bunsen'schen Elementen gemacht. Um jede Spur von Chlor zu entfernen, wurden sie darauf in angesäuertes Wasser gebracht und dann einen Augenblick mit dem negativen Pol derselben Batterie verbunden. Nachher wurden sie an den positiven Pol gebracht und somit sorgfältig mit Sauerstoff bedeckt. Nun wurden sie gewaschen und einige Stunden lang in destillirtem Wasser ausgekocht.

Eine Anzahl dieser Electroden wurde zusammen von unten in die mit Gas gefüllten Gläser gebracht, sodass sie sich nicht gegenseitig berührten und von dem Gase vollständig umgeben waren. Sie wurden dann so lange stehen gelassen, bis sie sich vollständig gesättigt hatten. In dieser Stellung, d. h. wenn nur die reine Glasröhre der Electrode die das Gas und das Wasser trennende Oberfläche durchschnitt, war stundenlang keine merkliche Absorption des Gases zu beobachten, wenn nicht das Wasser häufig umgerührt wurde; aber sobald ein Stück des platinirten Platindrahtes in's Wasser tauchte, stieg die Flüssigkeit infolge der Absorption manchmal 1 mm in 5 Minuten, ja bei Anwendung von Kohlensäure oft noch mehr. Die einzelnen Electroden wurden verschieden tief in die darunter befindliche Flüssigkeit eingesenkt.

Als constantes Vergleichselement wurde die Raoult'sche Form der Daniell'schen Zelle¹⁾ benutzt. Die Zinkplatten derselben waren amalgamirt, und die Kupferplatten waren galvanoplastisch mit einer Schicht reinen Metalls überzogen. Eine Anzahl solcher mit concentrirten Lösungen von Kupfervitriol und Zinkvitriol gefüllter Elemente hatten electromotorische Kräfte, die voneinander höchstens um 1 Proc. verschieden waren.

Zuerst wandte ich die Poggendorff'sche Compensationsmethode an, mit welcher Beetz seine Untersuchungen

1) Wied. Galv. (I.) § 228.

ausführte. Es ergab sich bald, dass die Tiefe, bis zu welcher die Electroden in das Wasser eingesenkt waren, einen grossen Einfluss auf die Grösse der electromotorischen Kraft hatte. Die Wirkung des Elementes war am grössten, wenn nur die Spitze der Electrode das Wasser berührte, der übrige Theil aber dem Gase ausgesetzt war.

Beim Einsenken einer vorher der Einwirkung von Gas ausgesetzten Electrode in Wasser änderte sich anfangs die electromotorische Kraft nicht wesentlich; nach einer Weile aber nahm sie stark ab, sogar wenn der Stromkreis nicht geschlossen war. Letzteres scheint von localer Wirkung herzurühren. Wurde z. B. ein Platinstreifen, der vorher eine Menge Wasserstoff absorbirt hatte, theilweise in Wasser getaucht, so löste dasselbe etwas von dem Wasserstoff, und der untere Theil des Platins wurde electronegativ gegen den obern, sodass die Polarisation des letztern durch den localen Strom zwischen den Enden der Electrode selbst vermindert wurde.

Directe Versuche bestätigten, wie zu erwarten war, dass dieses Lösen von Gas leichter stattfindet, wenn die Electroden nicht platinirt waren. Die Unterschiede zwischen den electromotorischen Kräften eines solchen Elementes bei verschiedenen Stellungen der Electroden war sehr gross. Als Beispiel will ich die folgenden an einem mit blanken Electroden versehenen Wasserstoff-Luft-Element erhaltenen Resultate anführen.

H sei zur Abkürzung gesetzt für die Wasserstoff-, L für die Luftpole; die Indices 1, 2, 3, 4 bedeuten, dass die Electrode vollständig eingetaucht, dass ungefähr 1 mm vom Wasser unbenetzt, dass sie nur zur Hälfte eingesenkt, und dass sie nur 1 mm vom Wasser umgeben war. Die electromotorischen Kräfte sind dann proportional den Zahlen:

$$\begin{array}{ll} H_1 - L_1 & 26 \\ H_1 - L_2 & 33 \\ H_2 - L_1 & 85 \\ H_3 - L_4 & 246 \\ H_4 - L_4 & 320. \end{array}$$

Wurden die Electroden nach dem Emporheben zur Stellung 4 wieder in die Flüssigkeit getaucht, so nahm die electromotorische Kraft wieder bis zu ihrem ursprünglichen Werthe ab.

Im günstigsten Falle gaben blanke Electroden eine electromotorische Kraft, die ungefähr $\frac{2}{3}$ so gross war, als die mit platinirten Electroden erhaltenen.

Selbst bei grösster Sorgfalt ist es bei Anwendung der Compensationsmethode wohl sehr schwierig, wenn nicht unmöglich, den Durchgang eines schwachen Stromes und infolge dessen eine Polarisation der Electroden völlig zu vermeiden. Deshalb bediente ich mich der Mascart'schen Form des Thomson'schen Quadrantelectrometers. Die Nadel des Instrumentes wurde durch Verbindung mit dem einen Pol einer andererseits abgeleiteten Säule von 200 Kupfer-Zink-Elementen auf constantem Potential gehalten.

Das Electrometer war sehr sorgfältig nivellirt, und um die durch die nicht symmetrische Lage der Nadel möglicherweise hervorgerufenen Fehler zu eliminiren, wurden Ablenkungen nach den zwei entgegengesetzten Richtungen beobachtet.

Das Instrument wurde calibriert, indem die Pole einer Batterie von zwei Daniell'schen Elementen durch eine 1 m lange, mit einer Lösung von Zinkvitriol gefüllte Röhre verbunden wurden. Die Enden derselben waren durch Stücke von reinem, amalgamirtem Zink verschlossen, welche als Electroden dienten. In Zwischenräumen von 10 cm waren Löcher in die Röhre eingebohrt, in welche gerade, amalgamirte Zinkdrähte passten, die mit zwei entgegengesetzten Quadranten des Electrometers verbunden waren. Die beiden anderen Quadranten waren mit der Electrode am Ende der Röhre verbunden.

Durch die getroffene Anordnung konnte nicht allein nachgewiesen werden, dass die Ablenkung der Nadel innerhalb der angewandten Grenzen der electromotorischen Kraft, welche jene Ablenkung bewirkt, nahezu proportional war, sondern auch, soweit aus sorgfältigen Versuchen ge-

geschlossen werden konnte, dass gar keine Correction angebracht zu werden brauchte.

Als ein Beispiel der sämmtlich gut übereinstimmenden Resultate gebe ich die folgenden Data, welche zeigen, dass eine gleich grosse Zunahme der Ablenkungen durch Hinzufügen einer electromotorischen Kraft (ϵ) zu einer jeden von zwei anderen voneinander sehr verschiedenen electromotorischen Kräften (ϵ' und ϵ'') hervorgebracht werden kann.

ϵ'	$\epsilon + \epsilon'$	ϵ	ϵ''	$\epsilon + \epsilon''$	ϵ
$20\frac{1}{2}$	40	$19\frac{1}{2}$	$161\frac{1}{2}$	181	$19\frac{1}{2}$
40	$58\frac{1}{2}$	$18\frac{1}{2}$	148	$161\frac{1}{2}$	$18\frac{1}{2}$
134	158	24	$41\frac{1}{2}$	65	$23\frac{1}{2}$

Bei meiner Anordnung der Versuche gab ein Daniell'sches Element einen Ausschlag von ungefähr 110 Scalentheilen. Beim Gebrauche des Electrometers wurden die früheren Resultate bestätigt. Die electromotorische Kraft eines mit blanken Electroden versehenen Elementes war nie so gross, als die eines ähnlichen Elementes, bei welchem platinirte Platten benutzt wurden, und dieselbe nahm ab, wenn die Electroden tiefer ins Wasser eingesenkt wurden, relativ mehr aber im erstern Falle. Jeder Versuch zeigte, dass sich eine Electrode dem Zustande einer gänzlich in gasfreies Wasser eingetauchten immer mehr nähert, je weiter sie eingesenkt wird.

Die Grösse und Gestalt der in Gas eingesenkten Electrode hatte natürlich keinen Einfluss auf die electromotorische Kraft des Elementes; aber manchmal, wenn auch nicht immer, war die Polarisation ein klein wenig stärker, wenn der die Wasseroberfläche schneidende Theil derselben vergrössert wurde.

Bei meinen Versuchen z. B. war die electromotorische Kraft manchmal etwas grösser, wenn das Ende der Platte die Flüssigkeit eben berührte, als wenn sie ungefähr 1 mm über derselben stand und nur der Platindraht in die Flüssigkeit tauchte. Die Maximalwirkung wurde indess ohne Aus-

nahme erhalten, wenn nur das untere Ende da, wo es eben in die Glasröhre eingelassen war, die Oberfläche der Flüssigkeit schnitt.

Die electromotorische Kraft blieb merklich ungeändert, wenn das Ende der Glasröhren einige Millimeter in das Gas hineinragte, vorausgesetzt, dass sie nicht vollständig trocken waren. Nach einiger Zeit indess nahm die electromotorische Kraft etwas ab, blieb aber dann sehr lange constant.

III. Versuche mit destillirtem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur des Zimmers.

a) Wasserstoff und Sauerstoff. Bei meinen ersten Versuchen benutzte ich destillirtes Wasser, welches gut ausgekocht wurde, um die absorbirten Gase zu verdrängen. Trotz der grössten Sorgfalt war auch bei platinirten Platten der Unterschied zwischen den Werthen der electromotorischen Kräfte zweier scheinbar gleicher Elemente durchaus nicht klein.

Im ganzen mass ich die electromotorische Kraft von 89 verschiedenen Combinationen von Wasserstoff und Sauerstoff in 11 verschiedenen Versuchsreihen. Bei jeder Versuchsreihe waren im allgemeinen zwei, manchmal auch noch mehr (n) Electroden in demselben Gascylinder neben einander angebracht. In der Tabelle sind die electromotorischen Kräfte angegeben als Vielfache der als Einheit benutzten electromotorischen Kraft eines Daniell'schen Elementes. Die Temperatur war 16—17° C.

Nummer d. Versuchsreihe	Anzahl der Elemente	Mittelwerth d. electromot. Kraft	Nummer d. Versuchsreihe	Anzahl der Elemente	Mittelwerth d. electromot. Kraft
1	12	0,875	7	4	0,890
2	8	0,875	8	4	0,890
3	4	0,865	9	9	0,830
4	16	0,901	10	6	0,840
5	16	0,875	11	6	0,880
6	4	0,870			

Mittelwerth: 0,874

Die Beobachtungswerthe in den einzelnen Reihen schwankten um etwa 8%, so z. B. in der Reihe 9 von 0,78 bis 0,96, in der Reihe 6 von 0,86 bis 0,885.

Verbindet man die Pole eines Elementes dieser Art, so wird das Wasser in den Gefässen zwischen den beiden Cylindern natürlich zersetzt, und der Wasserstoff entwickelt sich auf der Sauerstoffplatte, der Sauerstoff dagegen auf der Wasserstoffplatte. Infolge der katalytischen Wirkung des Platins vereinigt sich ein Theil der durch Zersetzung des Wassers erzeugten Gase mit dem vom Metall absorbirten zu Wasser, und die Platten werden von dem im Cylinder enthaltenen Gase wieder geladen.

Nach Thomsen erfordert die Zersetzung eines Grammes Wasser 34741 Wärmeeinheiten. Wenn demgemäss die electrolytisch abgeschiedenen Gase sich mit den an den Electroden angehäuften vollständig zu Wasser vereinigten, so würde 1 Aequivalent Wasser zersetzt werden, während sich in der Zelle zwei bildeten; es würden also in dem Elemente 34741 Wärmeeinheiten frei werden. Das thermische Aequivalent der chemischen Processe in der Daniellschen Kette während Abscheidung von 1 Aequivalent Kupfer ist aber gleich 24300 Wärmeeinheiten. Da die electromotorische Kraft eines Elementes proportional der in seinem Innern erzeugten Wärmemenge ist, so müsste die electromotorische Kraft des Wasserstoff-Sauerstoff-Elementes nach der obigen Hypothese $\frac{34741}{24300} D. = 1,43 D.$ sein; sie wird jedoch viel kleiner gefunden.

Die Bildung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd müsste die electromotorische Kraft vergrössern. Ist die Batterie geschlossen, so wird die electromotorische Kraft durch die Polarisation geschwächt und daher kleiner, als wenn der Kreis während des Messens offen ist, da sich die electrolytisch abgeschiedenen Gase nicht sofort mit den auf den Blechen absorbirten vereinen, sondern sich auf denselben ablagern. Nach obigen Versuchen scheinen sich selbst in dem günstigsten Falle nicht mehr $\frac{1}{10}$ der erzeugten Gase wieder zu verbinden.

b) Wasserstoff und Kohlensäure. Der Mittelwerth aus den Messungen von 53 verschiedenen Wasser-

stoff-Kohlensäure-Elementen in 5 Versuchsreihen ist, wie die folgende Tabelle zeigt, 0,981 D. Die Electroden nahmen, sobald sie in die Kohlensäure tauchten, das Maximum ihrer Wirkung an und konnten sofort benutzt werden. Das Gas wurde vom Wasser nur unmerklich absorbiert, wenn nicht die Trennungsfläche zwischen Wasser und Gas von dem Platindraht geschnitten wurde; geschah dies, so konnte man bisweilen das Wasser in den Röhren steigen sehen. Um bessere Resultate zu erhalten, wurde im Laufe der Versuche das Wasser oft umgerührt und nach kurzem Gebrauche durch anderes ersetzt. Die Temperatur war 16—18° C.

Nummer d. Versuchsreihe	Anzahl der Elemente	Mittelwerthe d. electromot. Kraft	Nummer d. Versuchsreihe	Anzahl der Elemente	Mittelwerthe d. electromot. Kraft
1	6	0,979	4	16	0,955
2	9	0,990	5	10	1,000
3	12	0,995			

Mittelwerth: 0,981

c) Wasserstoff und Stickoxyd. Das Stickoxyd war aus reiner Salpetersäure und Kupfer bereitet. Ich mass in 8 Versuchsreihen 73 verschiedene Wasserstoff-Stickoxyd-Elemente bei einer Temperatur von 16—18° C. und erhielt die folgenden Resultate:

Nummer d. Versuchsreihe	Anzahl der Elemente	Mittelwerth d. electromot. Kraft	Nummer d. Versuchsreihe	Anzahl der Elemente	Mittelwerth d. electromot. Kraft
1	21	0,942	5	4	0,915
2	5	0,942	6	4	0,922
3	10	0,929	7	4	0,905
4	8	0,926	8	16	0,938

Mittelwerth: 0,933 D.

Der Unterschied der electromotorischen Kräfte in den verschiedenen Zellen dieser Combination war etwas kleiner, als in denen jeder andern Zusammenstellung. Die Absorption des Stickoxyds war unmerklich, wenn nicht die Röhren stundenlang in Wasser blieben. Es war immer eine gewisse Zeit nöthig, bis die platinirten Platinplatten, welche sich ganz in dem sie bedeckenden, mit Wasserstoff gefüllten Cylinder befanden, so weit mit Gas gesättigt waren,

dass sie beim Einsenken in Wasser das Maximum der electromotorischen Kraft zeigten. Eine in Stickoxyd eingetauchte Electrode erreichte dagegen sofort ihren Normalzustand; und zwei Electroden, die neben einander in einem dieses Gas enthaltenden Cylinder standen, zeigten nur selten eine Potentialdifferenz, wie dies so oft bei anderen Gasen beobachtet wurde.

d) Wasserstoff und Stickoxydul. Das Stickoxydul wurde aus Ammonium-Nitrat auf gewöhnlichem Wege dargestellt und mit Kalilauge und Wasser gewaschen. Die Messungen von 87 Elementen bei 16—18° C. ergaben:

Nummer d. Versuchsreihe	Anzahl der Elemente	Mittelwerth d. electromot. Kraft	Nummer d. Versuchsreihe	Anzahl der Elemente	Mittelwerth d. electromot. Kraft
1	16	0,793	5	9	0,777
2	9	0,810	6	16	0,813
3	12	0,830	7	16	0,760
4	9	0,758			

Mittelwerth: 0,792

e) Wasserstoff und Kohlenoxyd. Das Kohlenoxyd wurde aus reiner Ameisensäure und Schwefelsäure bereitet. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Elementen waren bisweilen sehr gross. Mit der äussersten Sorgfalt mass ich 26 Elemente, die recht gut übereinstimmende Resultate gaben. Es dauerte sehr lange, ehe die in Kohlenoxyd eingesenkte Platte völlig geladen war, und die leiseste Bewegung des Wassers verursachte eine sehr grosse, durch die Depolarisation der Platte bedingte Veränderung der electromotorischen Kraft. Kohlenoxyd scheint nur sehr schwach vom Platin absorbirt, also nur mit geringer Kraft festgehalten zu werden, sodass die geringste Erschütterung des Wassers genügt, um alles an der Electrode hängende wegzuwaschen. Die einzelnen Beobachtungen ergaben:

Nummer d. Versuchsreihe	Anzahl der Elemente	Mittelwerth d. electromot. Kraft
1	6	0,445
2	11	0,397
3	9	0,387

Mittelwerth: 0,404

Die Versuche wurden angestellt bei einer Temperatur von 16—18° C.

f) Wasserstoff und Wasser. Ich mass 87 Combinationen dieser Art und erhielt die unten angegebenen Resultate. Namentlich bei diesen Versuchen war es sehr nothwendig, um einigermaßen übereinstimmende Resultate zu erhalten, dass das Wasser, in welches die Platten tauchten, recht rein war. Die Temperatur war 16—18° C.

Nummer d. Versuchsreihe	Anzahl der Elemente	Mittelwerth d. electromot. Kraft	Nummer d. Versuchsreihe	Anzahl der Elemente	Mittelwerth d. electromot. Kraft
1	13	0,826	5	16	0,777
2	11	0,853	6	6	0,819
3	16	0,783	7	9	0,830
4	16	0,799	Mittelwerth: 0,807		

Hiernach scheint die electromotorische Kraft eines Wasserstoff-Wasserelementes etwas grösser zu sein, als die eines Wasserstoff-Luftelementes, obgleich sich dies nicht mit voller Sicherheit feststellen lässt. Eine blanke Electrode gibt im Wasser noch unsicherere Resultate als eine platinirte; indess auch eine solche scheint noch nach dem Kochen Gase absorbirt zu enthalten, die durch Kochen mit Wasser nicht entfernt werden können. Bisweilen konnte die electromotorische Kraft eines Elementes mit eingetauchten Platten um vielleicht 1% dadurch vermehrt werden, dass die Electroden der Luft ausgesetzt wurden. Aber der Versuch misslang oft.

Der in den meisten dieser Experimente angewandte Wasserstoff wurde aus reinem Zink und Schwefelsäure bereitet. Eine Anzahl von Versuchen zeigte, dass zwischen der Wirkung von chemisch und electricch dargestellten Wasserstoff auf platinirten Platten kein merklicher Unterschied existirt.

Ein electricch geladenes Voltameter hat freilich eine grössere electromotorische Kraft als ein Wasserstoff-Sauerstoff-Gaselement, aber wenn ein platinirter Streifen zuerst in angesäuertem Wasser als Kathode einer Batterie benutzt, dann mit Wasser abgewaschen und in den Wasserstoff-Cylinder eines Gaselementes gebracht wurde, so wirkte

er nicht stärker, als wenn er direct nach sorgfältiger Reinigung in den Cylinder gebracht wurde und sich vollständig mit Gas gesättigt hatte.

Analoge Resultate erhält man mit einer mit Sauerstoff beladenen Platte.

Da der electriche Zustand einer Platte in Wasserstoff so sehr verschieden ist von dem einer Platte in reinem Wasser, so ist es sehr wichtig, dass in dem Gaselemente nur die Spitze der mit Wasserstoff bedeckten Electrode in das Wasser der Gefässe taucht. Wurde bei derselben Electrode die Tiefe des Eintauchens um zwei oder drei Millimeter geändert, so wurde die electromotorische Kraft sehr alterirt; dagegen beeinflusste dieselbe Aenderung in der Tiefe des Eintauchens bei Anwendung einer mit Stickoxyd oder Kohlensäureanhydrid bedeckten Electrode die electromotorische Kraft nur wenig. Mit Kohlenoxyd konnte man nur dann Resultate erhalten, wenn ungefähr $\frac{1}{2}$ mm der Electrode in Wasser eingesenkt war.

Dass Matteucci und Beetz recht hatten, wenn sie dem Sauerstoff mehr als eine nur depolarisirende Rolle zuschrieben, scheint sich direct aus einer Reihe von Versuchen mit Platten in Sauerstoff und Platten in Wasser zu ergeben. Man erhielt immer eine electromotorische Kraft, entsprechend der Differenz der oben für die electromotorischen Kräfte der Wasserstoff-Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasser-Elemente gegebenen Werthe. Die electromotorische Kraft des Sauerstoff-Wasser-Elementes nahm, wie vorausszusehen, ab, wenn die Electrode tiefer in das Wasser eingetaucht wurde.

Eine Anzahl von Versuchen zeigte auch, wie schon Beetz 1849 beim Gebrauche der Compensationsmethode fand, dass bei Anwendung einer Gasbatterie die Gase dem Volta'schen Spannungsgesetz gehorchen, wie die Metalle.

Dies hätte nicht wohl stattfinden können, wenn nach Schönbein und Gaugain die Wirkung der meisten Gase nur eine secundäre wäre.

IV. Versuche mit destillirtem Wasser bei höheren Temperaturen.

Alle vorhergehenden Versuche wurden bei der gewöhnlichen Temperatur des Laboratoriums, 15—18° C., ausgeführt. Um den Einfluss der Temperatur auf die Gasbatterie zu beobachten, wurde ein metallenes, etwa 35 cm langes, 20 cm breites und 20 cm hohes Wasserbad hergestellt, in welches an den Seiten, vorn und hinten, wasserdicht schliessende Glasplatten eingesetzt waren.

In das Bad wurden nebeneinander zwei mit destillirtem Wasser gefüllte Gläser gebracht, unter die, um das Stossen beim Sieden des Wassers zu verhindern, Drahtspiralen gelegt waren.

Das Bad wurde nun, mit Ausnahme der beiden Gefässe, mit Wasser aus der Wasserleitung gefüllt und das Ganze erhitzt, bis das Wasser in den Gefässen auf constanter Temperatur war. Die Gascylinder wurden vollständig in das in den Gefässen befindliche Wasser eingetaucht. Eine Lampe hinter dem Bade gestattete, die Electroden genau in die richtige Lage zu bringen.

Die Gefässe wurden, wie früher, durch eine Π -förmige, beiderseits mit Blase überbundene und mit Wasser gefüllte Röhre verbunden.

Beim Steigen der Temperatur änderte sich die electromotorische Kraft. Diese Aenderung war aber nicht leicht zu messen. Ich erhitzte das Wasserbad täglich bis zu einer bestimmten Temperatur und mass mehrere Elemente.

a) Wasserstoff und Sauerstoff. Temperatur 75° C.

Nummer der Versuchsreihe	Anzahl der Elemente	Mittelwerth d. electrom. Kraft	Nummer der Versuchsreihe	Anzahl der Elemente	Mittelwerth d. electrom. Kraft
1	11	0,830	3	4	0,842
2	6	0,815	4	6	0,831

Mittel: 0,828 D.

Wie man sieht, stimmen auch hier wie bei 16—18° in einigen Fällen die Zahlen nicht gut miteinander. Nach-

dem ich mehrere Monate mit destillirtem Wasser gearbeitet habe, bin ich überzeugt, dass es beinahe unmöglich ist, auf diesem Wege vollständig übereinstimmende Zahlen bei Gaselementen zu erhalten. Die Aenderungen der electromotorischen Kräfte mit den Temperaturen sind oft kleiner als die Differenzen der electromotorischen Kräfte bei scheinbar ganz gleichen Elementen.

b) Wasserstoff und
Kohlensäure.
Temperatur 78° C.

Nummer der Versuchsreihe	Anzahl der Elemente	Mittelwerth d. electrom. Kraft
1	8	0,853
2	8	0,886
3	12	0,868
4	12	0,918
5	6	0,851

Mittelwerth: 0,875 D.

c) Wasserstoff und
Stickoxyd.
Temperatur 80° C.

Nummer der Versuchsreihe	Anzahl der Elemente	Mittelwerth d. electrom. Kraft
1	12	0,980
2	6	0,941
3	16	0,920

Mittelwerth: 0,945 D.

d) Wasserstoff und
Stickoxydul.

Nummer der Versuchsreihe	Anzahl der Elemente	Mittelwerth d. electrom. Kraft
1	12	0,80
2	8	0,75

Mittelwerth: 0,78 D.

e) Wasserstoff und
Wasser.

Nummer der Versuchsreihe	Anzahl der Elemente	Mittelwerth d. electrom. Kraft
1	14	0,981
2	14	0,989
3	10	0,905
4	4	0,865

Mittelwerth: 0,954 D.

Einen Vergleich der bei den verschiedenen Temperaturen erhaltenen Resultate gibt folgende Tabelle:

	Bei gewöhnl. Temperatur	Bei 75°—78°		Bei gewöhnl. Temperatur	Bei 75°—78°
H + O	0,874	0,828	H + N ₂ O	0,790	0,780
H + CO ₂	0,981	0,875	H + H ₂ O	0,807	0,954
H + NO	0,933	0,945			

Ich nahm nun zwei mit demselben Gase gefüllte Cylinder, verband sie zu einem Elemente und hielt den einen auf constanter Temperatur, während ich den andern

im Wasserbade erwärmte. Eine kleine Temperaturdifferenz genügte, um die wärmere Platte gegen die kältere positiv zu machen. Wurde ein Cylinder mit Wasserstoff bei 75°C . und der andere mit Wasserstoff bei 16°C . angewandt, so erhielt man eine electromotorische Kraft, für die sich aus sechs Messungen 0,20 D. ergab.

Trat an die Stelle von Wasserstoff Luft, so erhielt man 0,24 D., während Stickoxydul 0,22 D. gab.

Ich nahm nun zwei ganz mit destillirtem Wasser gefüllte und mit Electroden versehene Cylinder und erhitzte den einen, während der andere auf 16°C . gehalten wurde. Hier war die wärmere Electrode etwas positiv gegen die kältere, indess waren die Resultate so unregelmässig, dass keine Messungen ausgeführt werden konnten. Es zeigte sich aber, dass, je mehr ich das im Wasser absorbirte Gas durch Kochen aus dem Wasser austrieb, um so mehr auch die electricischen Zustände der beiden Platten einander ähnlich wurden.

Ein sehr kleiner Theil der electromotorischen Kraft konnte auch von den thermoelectricischen Wirkungen an den Contactstellen der Platinelectrode mit dem angelötheten Kupferdrahte herrühren, die aber ohne Einfluss sind.

Die von mir erhaltenen Resultate weichen wesentlich, wie die folgende Tabelle zeigt, von denen des Hrn. Beetz ab, dessen Versuche mit grösster Sorgfalt angestellt sind.

Combination	Electrom. Kraft gef. v.		Combination	Electrom. Kraft gef. v.	
	Beetz	vom Verf.		Beetz	vom Verf.
H u. O	0,975	0,874	H u. Luft	0,834	0,807
H „ N_2O	0,867	0,790	H „ H_2O	0,833	0,807
H „ CO_2	0,852	0,981	H „ CO	0,529	0,404
H „ NO	0,835	0,933			

Trotzdem ich alle möglichen Fehlerquellen beachtete, war es mir nicht möglich, die beiden Werthreihen zur Uebereinstimmung zu bringen, auch mit Berücksichtigung, dass die Unterschiede zwischen den grössten und kleinsten Werthen der electromotorischen Kräfte

der von Beetz angewandten Combinationen manchmal 5—6% der Werthe selbst betragen.

V. Versuche mit verdünnter Schwefelsäure.

Als ich indess in ein Element, bei dem destillirtes Wasser verwendet war, und dessen electromotorische Kraft ich gemessen hatte, einige Tropfen Schwefelsäure brachte, fand ich die electromotorische Kraft sehr verändert; auch waren die Resultate viel constanter als vorher. Ebenso wurde die electromotorische Kraft der Elemente durch tieferes Eintauchen der Electroden nicht mehr verändert.

Bei weiteren Versuchen ergab sich, dass die ganze Spannungsreihe eine andere geworden war. Ich erhielt nun im wesentlichen dieselbe Reihenfolge der Gase wie Beetz, obgleich die wirklichen Werthe nicht genau mit den seinigen übereinstimmten.

Unter Anwendung einer Mischung von je zwei Tropfen concentrirter Schwefelsäure auf ein Liter Wasser gaben die verschiedenen Combinationen die folgenden electromotorischen Kräfte, wobei jeder Werth der Mittelwerth aus vier Beobachtungen ist.

	El. Kraft	Mittel		El. Kraft	Mittel
H u. O	0,92—0,89	0,901 D.	H u. CO ₂	0,86—0,86	0,864 D.
H „ NO	0,80—0,77	0,790 D.	H „ H ₂ O	0,88—0,86	0,868 D.

Die verschiedenen Elemente stimmten sehr gut miteinander überein.

Zuerst nahm ich an, dass infolge irgend welcher Fehler in meiner Messungsmethode und in der Einrichtung des Apparates der Widerstand der Zellen die Resultate beeinflussen könnte, und dass durch Hinzufügen einiger Tropfen Schwefelsäure zum Wasser der Einfluss etwaiger seitlicher Ableitung vermindert würde. Es war aber nicht leicht einzusehen, warum dies die verschiedenen Combinationen so verschieden beeinflussen sollte. Ich verband daher zwei Gläser, in welche die mit Gas gefüllten Röhren

mit den Electroden gesenkt, und in die wenige Tropfen Schwefelsäure getröpfelt waren, indirect durch ein grosses, reines Wasser enthaltendes Gefäss und fand, dass die electromotorische Kraft dieselbe blieb wie bei directer Verbindung der Gläser; demnach kann nicht allein die Aenderung des Widerstandes den Ausschlag am Electrometer so sehr verändern. Auch ist es nicht möglich, dass die Wirkung einer so geringen Menge Säure die Absorption des Gases in Wasser so beträchtlich ändern kann. Wäre dies der Fall, so müsste der Zusatz von Säure relativ grössere Veränderungen hervorrufen, als die Versuche zeigten. Vermuthlich haben demnach die geringsten Aenderungen in der Zusammensetzung der Electrolyte einen grossen Einfluss auf die secundären Processe der Electrolyse.

Einige Versuche mit Mischungen von verschiedener Concentration von Säure und Wasser gaben die in der folgenden Tabelle unter *A*, *B*, *C* angeführten Resultate. Die Elemente waren mit Wasserstoff und Sauerstoff gefüllt. Die Flüssigkeiten enthielten resp. 1, 10 und 100 Theile Schwefelsäure in 1200 Theilen Wasser.

Daniell's Element = 106.

<i>A</i> [0,083% ₀]	<i>B</i> [0,83% ₀]	<i>C</i> [8,33% ₀]	<i>A</i> [0,083% ₀]	<i>B</i> [0,83% ₀]	<i>C</i> [8,33% ₀]
99	99	99½	98½	96½	95½
99	98½	97	97	97	97
97	97	97	97	96	97
98	95½	99½	97½	97	95½
98	96	95½	0,92 D.	0,91 D.	0,91 D.
97	97½	94½			

Aus diesen Zahlen scheint zu folgen, dass die Concentration der Lösung, wenn sie nicht sehr schwach ist, keine bedeutende Wirkung auf die electromotorische Kraft der Elemente hat. Dies Resultat bestätigte sich auch in anderen Fällen. Um meine Resultate directer mit den von Hrn. Beetz gewonnenen zu vergleichen, machte ich eine Reihe von Versuchen, bei denen

ich eine Mischung von einem Theile Säure und 99 Theilen Wasser benutzte. Die in zwei gänzlich voneinander verschiedenen Versuchsreihen gewonnenen Zahlen sind in folgender Tabelle gegeben. $D = 109$.

H und O	100	$100\frac{1}{2}$	103	100	$100 = 0,926 D$.
H und CO_2	99	$97\frac{1}{2}$	97	98	$98 = 0,899 D$.

$$D = 111.$$

H u. O	H u. CO_2	H u. NO	H u. O	H u. CO_2	H u. NO
103	$99\frac{1}{2}$	84	$100\frac{1}{2}$	101	$85\frac{1}{2}$
103	$100\frac{1}{2}$	$84\frac{1}{2}$	101	$98\frac{1}{2}$	$84\frac{1}{2}$
102	97	85	103	98	86
102	99	86	103	101	$86\frac{1}{2}$
102	93	86	103	$101\frac{1}{2}$	$86\frac{1}{2}$
102	99	86	102	99	85,3
100	100	84	0,919 D.	0,892 D.	0,768 D.

Die Beetz'schen Zahlen für die drei Combinationen sind 0,975 D. für Wasserstoff-Sauerstoff, 0,852 D für Wasserstoff-Kohlensäure und 0,835 für Wasserstoff-Stickoxyd.

VI. Versuche mit anderen Flüssigkeiten.

a) Natrium- und Kaliumsulfat. In zwei Versuchsreihen mass ich 10 Wasserstoff-Sauerstoffelemente, indem ich in der ersten eine Lösung von einem Theile Natriumsulfat in 10 Theilen Wasser, in der zweiten eine Lösung von einem Theile Kaliumsulfat in 11 Theilen Wasser verwandte. $D = 106$.

H und O in Na_2SO_4 .

76	75	$74\frac{1}{2}$	$76\frac{1}{2}$	72	$74\frac{1}{2}$	74	$76\frac{1}{2}$	72	$70\frac{1}{2}$	$74,1 = 0,698 D$.
----	----	-----------------	-----------------	----	-----------------	----	-----------------	----	-----------------	--------------------

H und O in K_2SO_4 .

$73\frac{1}{2}$	$74\frac{1}{2}$	77	78	74	74	71	$71\frac{1}{2}$	$71\frac{1}{2}$	75	$74,1 = 0,698 D$.
-----------------	-----------------	----	----	----	----	----	-----------------	-----------------	----	--------------------

b) Zinkvitriol. Ich benutzte eine Mischung aus einem Theile Zinkvitriol und 11 Theilen Wasser. Die Resultate sind die folgenden. $D = 107\frac{1}{2}$.

H und O	$82\frac{1}{2}$	84	80	$83\frac{1}{2}$	$82\frac{1}{2} = 0,77 D$.
H und CO_2	87	92	$82\frac{1}{2}$	91	$88 = 0,82 D$.
H und NO	94	92	$90\frac{1}{2}$	$94\frac{1}{2}$	$93 = 0,86 D$.

S*

c) Brom- und Jodlösungen. Ich stellte eine Anzahl Electroden in ein jedes von zwei mit destillirtem Wasser gefüllten Gefässen, verband dieselben durch eine Π -förmige Röhre und brachte in das eine eine Quantität Jod, in das andere eine Menge Brom. Nachdem ich das Wasser gehörig umgerührt und lange Zeit gewartet hatte, erhielt ich eine Reihe von vollständig constanten Werthen, von denen ich vier mittheile. $D = 106$.

J und Br 36 $35\frac{1}{2}$ $35\frac{1}{2}$ $35\frac{1}{2}$ | $35\frac{1}{2} = 0,335 D$.

d) Lösung von Bromnatrium und Bromkalium. Die Lösungen bestanden aus 1 Theil Salz und 100 Theilen Wasser. $D = 100$.

H und Br.

NaBr 140 139 138 139 138 $138\frac{1}{2}$ $140\frac{1}{2}$ $139\frac{1}{2}$ | $139 = 1,252 D$.
KBr 141 $138\frac{1}{2}$ 141 139 138 138 139 $138\frac{1}{2}$ | $139,1 = 1,253 D$.

Vier Sauerstoff-Bromelemente mit einer Lösung von Bromkalium geben die folgenden Resultate. $D = 105$.

O und Br in KBr.

$53\frac{1}{2}$ 52 53 $52\frac{1}{2}$ | $52,7 = 0,5 D$.

e) Lösung von Jodkalium. Die Lösung bestand aus 1 Theil Salz und 100 Theilen Wasser. Ich mass zehn Wasserstoff-Jodelemente und fünf Sauerstoff-Jodelemente und erhielt die folgenden Zahlen. $D = 106$.

O und J in KJ.

$5\frac{1}{2}$ 6 6 6 6 | $6 = 0,057 D$.

H und J in KJ.

92 91 91 93 91 $89\frac{1}{2}$ 90 92 92 $91\frac{1}{2}$ | $91,3 = 0,861 D$.

f) Salzsäure. Ich machte die folgenden Messungen mit einer Mischung von 1 Theil Salzsäure und 69 Theilen Wasser. $D = 110$.

H und N in HCl.

$84\frac{1}{2}$ 83 $84\frac{1}{2}$ 85 $85\frac{1}{2}$ 83 84 84 | $84,2 = 0,765 D$.

H und O in HCl.

89 89 89 90 89 89 — — | $89 = 0,855 D$.

Die zu den in der nächsten Tabelle gegebenen Messungen benutzte Lösung bestand aus 1 Theil Salzsäure und 100 Theilen Wasser. $D = 104$.

H und Cl in HCl.

141 140½ 143 141½ 142 141½ 141½ 142 141 141 141,5 = 1,36 D.

g) Chlornatrium und Chlorkalium. 1 Theil Salz in 100 Theilen Wasser. $D = 106$.

H und Cl in NaCl.

147 147 149 148 148 146½ 146½ | 147,4 = 1,390 D.

H und Cl in KCl.

146 150½ 151 144 145 150½ 145½ | 147,3 = 1,390 D.

1 Theil NaCl in 100 Theilen Wasser. $D = 109$.

H und O.

83 83½ 84 84½ 83½ 81½ 83 84½ | 83,5 = 0,766 D.

H und CO₂.

95 93½ 92½ 94½ 95 91 88 88 | 92,2 = 0,846 D.

H und NO.

81 79½ 83½ 84 83½ 82½ 79½ 81 | 81,7 = 0,75 D.

h) Kaliumoxydhydrat und Salzsäure. Ich führte eine Reihe von Versuchen an Wasserstoff-Chlorelementen aus, wobei ich in dem das Chlor enthaltenden Gefäß Salzsäure und in dem andern Kaliumoxydhydrat benutzte. Die U-förmige Röhre, welche die Gefäße verband, war mit Wasser gefüllt. $D = 108$.

H in KOH und Cl in HCl.

202 202½ 202½ 200½ 201 200 | 201,4 = 1,865 D.

Wurde eine Electrode in verdünnter Salzsäure einer Electrode in einer schwachen Lösung von Kaliumoxydhydrat gegenübergestellt, so erhielt man eine electromotorische Kraft von ungefähr 0,51 D. Hieraus folgt für die wahre electromotorische Kraft jener Gase:

$$1,865 D - 0,51 D = 1,355 D.$$

VII. Zusammenstellung der Resultate.

a) Versuche bei gewöhnlicher Temperatur des Zimmers.

Combinationen	Flüssigkeit	Electrom. Kraft $D = 1$	Combinationen	Flüssigkeit	Electrom. Kraft $D = 1$
H und O	aq	0,874	J und Br	aq	0,335
H „ N ₂ O	„	0,790	H „ Br	Na Br + aq	1,252
H „ CO ₂	„	0,981	H „ Br	K Br + aq	1,253
H „ NO	„	0,933	O „ Br	„	0,5
H „ Luft	„	0,807	O „ J	KJ + aq	0,057
H „ H ₂ O	„	0,807	H „ J	„	0,861
H „ CO	„	0,404	H „ NO	HCl + aq	0,765
H „ O	H ₂ SO ₄ + aq	0,926	H „ O	„	0,855
H „ CO ₂	„	0,892	H „ Cl	„	1,36
H „ NO	„	0,768	H „ Cl	K Cl + aq	1,39
H „ O	Na ₂ SO ₄ + aq	0,698	H „ Cl	NaCl + aq	1,39
H „ O	K ₂ SO ₄ + aq	0,698	H „ O	„	0,766
H „ O	ZnSO ₄ + aq	0,771	H „ CO ₂	„	0,846
H „ CO ₂	„	0,820	H „ NO	„	0,750
H „ NO	„	0,860			

b) Versuche bei Temperaturen von 75—80° C.

Combinationen.

H und O NO CO₂ N₂O N₂OElectromotorische Kraft. $D = 1$.

0,828 0,945 0,875 0,780 0,954.

Betrachtet man diese Zahlen, so zeigt sich, wie sehr die electromotorische Kraft einer Combination von zwei Gasen von der Beschaffenheit der Electrolyte abhängt. Der Werth für die electromotorische Kraft des Wasserstoff-Sauerstoffelementes variirt z. B. von 0,698 D bis 0,926 D beim Gebrauch verschiedener Flüssigkeiten; und die Resultate in den Tafeln zeigen, dass es nicht leicht ist, im voraus die Wirkung, welche eine bestimmte Veränderung der Flüssigkeit auf die electromotorische Kraft des Elementes hat, zu berechnen. Betrachtet man nur

die in dem Elemente durch die Bildung der primären Producte der Electrolyse entwickelte Wärmemenge, so müsste sie dieselbe sein, wenn man in einem Wasserstoffsauerstoffelemente Wasser, verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure und Wasser anwendete. Wirkt die Batterie, so wird in jedem Falle ein Aequivalent der Electrolyte zersetzt, eins gebildet und noch ausserdem ein Aequivalent Wasser erzeugt, sodass die freiwerdende Wärmemenge immer dieselbe ist. Wären die Pole des Elementes verbunden worden, sodass die Menge der zersetzten Electrolyte sehr beträchtlich gewesen wäre, so könnten wir den grossen Unterschied der electromotorischen Kräfte jener drei Elemente dadurch erklären, dass die katalytische Wirkung des Platins nicht genüge, die Zersetzungsproducte mit den Gasen, mit denen die Platten beladen sind, zu verbinden. Bei meinen Messungen waren aber die Pole nicht verbunden, sodass eine solche Erklärung nicht möglich ist.

Es muss also weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, den Grund dieser Abweichungen aufzufinden.

Schliesslich sei es mir gestattet, den Hrn. Hofrath G. Wiedemann und Prof. E. Wiedemann für die Unterstützung bei meinen Arbeiten meinen besten Dank auszusprechen.

VII. *Ueber die electromotorische Kraft, die beim Strömen von Flüssigkeiten durch Röhren erzeugt wird; von E. Edlund.*

§ 1. In zwei früheren Aufsätzen¹⁾ habe ich auf experimentellem Grunde folgende Gesetze für die electromotorische Kraft beim Strömen von Flüssigkeiten durch Röhren aufgestellt. 1) Sie ist dem Abstände zwischen

1) Wied. Ann. I. p. 161. 1877; III. p. 489. 1878.

den in die Röhre eingesetzten Electroden direct proportional. 2) Sie wächst mit der Ausflussgeschwindigkeit, sodass sie bei kleinerer Geschwindigkeit ihrer ersten Potenz, bei grösserer aber annähernd ihrem Quadrate proportional ist. 3) Sie ist dem Querschnitte der Röhren umgekehrt proportional. 4) Sie ist unter anderem von dem Leitungswiderstande der Flüssigkeit abhängig. Ausserdem wurde bewiesen, dass die electromotorische Kraft nicht durch die Reibung der Flüssigkeit gegen die Electroden oder gegen die Wände der Röhre entstehen kann.

Gegen das zweite und dritte dieser Gesetze hat Hr. Dorn folgende Bemerkungen gemacht¹⁾: Es hat sich ergeben, dass die electromotorische Kraft bei weiteren Röhren und grösserem Drucke (woraus eine grössere Ausflussgeschwindigkeit folgt) dem Quadrate der Ausflussgeschwindigkeit, bei Capillarröhren von hinreichender Länge (worin die Geschwindigkeit gering wird) aber der ersten Potenz der Geschwindigkeit proportional ist. Da nun im erstern Falle das Quadrat der Geschwindigkeit, im letztern die erste Potenz derselben dem Drucke proportional ist, so ist Hr. Dorn der Ansicht, dass das zweite der angeführten Gesetze unrichtig ausgedrückt worden sei, und dass es statt diesem heissen müsse, dass die electromotorische Kraft dem Drucke proportional ist. Ferner sagt Hr. Dorn, dass es ihm nicht gelungen sei, das obige dritte Gesetz experimentell zu bestätigen, weshalb er die Richtigkeit desselben für zweifelhaft hält. Ausserdem hat Hr. Dorn nunmehr gefunden, dass die electromotorische Kraft von der Beschaffenheit der Innenseite der Röhre abhängig ist, und glaubt deshalb annehmen zu dürfen, dass die von mir gegebene Erklärung über das Entstehen dieser Kraft unhaltbar sei. Ich will in dem Folgenden versuchen, diese Bemerkungen zu beantworten.

Bei den folgenden Beobachtungen wurde dieselbe experimentelle Anordnung wie bei meinen früheren Ver-

1) Wied. Ann. V. p. 20. 1878.

suchen angewandt, auf welche ich deshalb verweise. Der einzige Unterschied bestand darin, das ein neues Galvanometer von derselben Construction wie das ältere benutzt wurde, welches aber eine bedeutend grössere Anzahl Umwindungen und somit eine viel grössere Empfindlichkeit für die fraglichen Ströme besass. Die Umwindungen des neuen Galvanometers sind in swei Schichten getheilt, sodass das Instrument auch als Differentialgalvanometer angewandt werden kann. Die Schwingungszeit des Nadelsystems war ungefähr 30 Secunden.

§ 2. Ich werde zuerst zeigen, dass, wenn die electromotorische Kraft als eine Function des Druckes angenommen wird, diese Function keineswegs so einfach ist, wie Hr. Dorn es sich vorstellt. Bei sehr kleinen Geschwindigkeiten, wie man sie in Capillarröhren erhält, und bei grossen Geschwindigkeiten, wie in weiteren Röhren und mit hinreichend starkem Drucke, kann man zwar sagen, dass die fragliche Kraft dem Drucke proportional ist; dies gilt aber nicht, wenn in weiteren Röhren die Geschwindigkeit unter eine gewisse Grenze hinabsinkt, welche bei meinen Versuchen ungefähr 5 m in der Secunde betrug. Um dieses darzuthun wurden folgende Versuche gemacht.

Versuch I. Hierbei wurde eine Glasröhre von 3 mm Durchmesser angewandt; der Abstand zwischen den Seitenröhren, in welchen die aus Gold bestehenden Electroden eingesetzt waren, betrug 151 mm. Der Druck wurde mit einem Quecksilbermanometer gemessen. Zuerst wurden fünf Beobachtungen bei einem Drucke von 530 mm gemacht, unmittelbar danach zehn Beobachtungen bei 1104 mm, und endlich, um zu prüfen, ob die electromotorische Kraft sich während der Beobachtungszeit geändert hätte, fünf Beobachtungen bei 530 mm. Die Röhre war, ebenso wie bei den folgenden Versuchen, vor den Beobachtungen gereinigt. Folgende Resultate wurden erhalten:

Druck	Ausschläge
530 mm	19,9—20,7—18,7—18,3—18,5. Mittel = 19,22.
1104 „	37,5—37,4—37,5—37,9—37,7—37,2—37,0—37,1—37,5—37,1. Mittel = 37,39.
530 „	19,0—19,0—18,7—18,9—18,8. Mittel = 18,88.

Das Mittel aus dem ersten und dem letzten dieser Mittel ist 19,05. Meiner frühern Abhandlung gemäss sind die Ausschläge in diesem Falle der electromotorischen Kraft proportional; man braucht hier nicht auf die Polarisation Rücksicht zu nehmen, weil dieselbe der Stromstärke proportional ist. Da $\frac{37,39}{19,05} = 1,963$ und $\frac{1104}{530} = 2,083$, ist also die electromotorische Kraft bis auf 6 Proc. dem Drucke oder dem Quadrate der Ausflussgeschwindigkeit proportional. Unter dem Drucke von 530 mm strömten 1,56 kg Wasser in 30 Secunden aus. Die Ausflussgeschwindigkeit betrug folglich 7,36 m in der Secunde. Man kann also sagen, dass bis zu dieser Grenze die electromotorische Kraft dem Drucke proportional ist.

Versuch 2. Dieselben Beobachtungen wurden bei einem Drucke von 149 und 759 mm wiederholt. Die Resultate wurden:

Druck	Ausschläge
149 mm	6,6—6,5—6,5—6,7—6,5. Mittel = 6,56.
759 „	27,9—27,0—26,9—26,1—26,1—25,2—25,5—25,7—25,8—25,5. Mittel = 26,17.
149 „	5,9—5,8—5,9—5,7—5,5. Mittel = 5,76.

Das Mittel aus der ersten und der letzten Reihe ist 6,16. Da die Quotienten $\frac{26,17}{6,16} = 4,248$ und $\frac{759}{149} = 5,094$ sich um etwa 17 Proc., also vielmehr als man den Beobachtungsfehlern zuschreiben kann, voneinander unterscheiden, so folgt, dass die electromotorische Kraft dem Drucke nicht proportional ist, wenn dieser auf 149 mm hinabsinkt. Die Ausflussgeschwindigkeit war bei diesem Drucke 3,9 m in der Secunde.

Versuch 3. Dieser Versuch war dem unter Nr. 1 erwähnten vollkommen gleich, nur wurde destillirtes Wasser angewandt. Der Leitungswiderstand desselben war mehr als

fünfmal so gross, als der des vordem angewandten Wassers, weshalb auch die Ausschläge grösser als vorhin wurden. Der Kürze halber werde ich nur die Mittel anführen.

Bei 530 mm betrug der Ausschlag 28,85; bei 1104 mm 57,76 und wiederum bei 530 mm 28,73. Das Mittel aus dem ersten und dem letzten Mittel ist = 28,79. Der Quotient $\frac{57,76}{28,79} = 2,006$ unterscheidet sich nur um 3,5 Proc. von 2,083.

Versuch 4. Diese Beobachtungen wurden wie die im Versuche 2 angestellt. Bei 149 mm betrug der Ausschlag 11,96; bei 759 mm 49,31, und wiederum bei 149 mm 11,20. Das Mittel aus der ersten und letzten dieser Zahlen wird 11,58. Der Quotient $\frac{49,31}{11,58} = 4,258$ unterscheidet sich um etwa 16 Proc. von 5,094. Das Verhältniss der electromotorischen Kräfte ist also auch hier viel kleiner als das der entsprechenden Drucke.

Wenn der Druck bedeutend geringer als 149 mm wurde, so wurden die Ausschläge zu klein, um mit hinreichender Genauigkeit gemessen werden zu können. Da es indessen interessant schien, die Ausflussgeschwindigkeit noch mehr zu verringern, so verfuhr ich folgendermassen. In eine Glasröhre von 4,5 Durchmesser wurde ein Bündel von Capillarröhren von 26 mm Länge zwischen den beiden 89 mm voneinander entfernten Electroden eingesetzt. Die Zwischenräume zwischen den Capillarröhren waren ausgefüllt, sodass das Wasser durch die Röhren gehen musste.

Versuch 5. Zuerst wurden hieraus fünf Beobachtungen bei einem Drucke von 100 mm gemacht, darauf zehn Beobachtungen bei 512 mm, und schliesslich wieder fünf bei 100 mm. Das Mittel aus der ersten und der letzten Reihe ergab einen Ausschlag von 16,16 Sc., und bei dem höheren Drucke wurde das Mittel 61,65. Bei dem kleinern Drucke flossen 0,1106 kg Wasser in 30 Secunden durch die Röhre, und bei dem höheren Drucke 0,3192 kg. Bei dem niedrigen Drucke war also die Geschwindigkeit sehr unbedeutend. Hieraus erhält man das Verhältniss zwischen den electro-

motorischen Kräften = 3,82 und zwischen den entsprechenden Drucken = 5,12. Hier sind also die electromotorischen Kräfte den angewandten Drucken bei weitem nicht proportional. Die Differenz zwischen den beiden Quotienten beträgt beinahe 26 %. Das Verhältniss der Ausflussgeschwindigkeiten ist = 2,886. Da nur $(2,886)^{1,54} = 5,12$, so folgt hieraus, dass die Drucke sich ungefähr wie die Quadratwurzeln aus den Cuben der Ausflussgeschwindigkeiten verhalten. Die Drucke sind also weder dem Quadrate, noch der ersten Potenz der Ausflussgeschwindigkeit proportional. Wie man erwarten konnte, waren die Capillarröhren kürzer, als dass das Poiseuille'sche Gesetz gültig sein konnte.

Wenn man mit Hrn. Dorn annehmen will, dass die electromotorische Kraft y eine Function des Druckes p sei, so ist nach obigen Versuchen, wenn k eine Constante ist: bei sehr geringen Ausflussgeschwindigkeiten, wie in Capillarröhren, für welche das Poiseuille'sche Gesetz gilt, $y = kp$; wenn die Geschwindigkeit etwas grösser ist, $y = kp^a$, wo a nicht = 1 ist; und endlich, wenn die Geschwindigkeit etwas grösser ist, $y = kp$. Dieser Annahme gemäss würde also das merkwürdige Verhältniss stattfinden, dass bei sehr kleinen Geschwindigkeiten die Kraft dem Drucke proportional ist; sind die Geschwindigkeiten etwas grösser, so hört diese Proportionalität auf; wachsen aber die Geschwindigkeiten noch mehr, so werden wieder Kraft und Druck einander proportional. Dies wäre ein physikalisches Gesetz, zu welchem man gewiss nicht viele Analoga finden könnte.

Wenn man dagegen annimmt, dass die electromotorische Kraft eine Function der Geschwindigkeit ist, so erhält man den Ausdruck $y = kv^a$, wo v die Geschwindigkeit bezeichnet. a ist ein Exponent, der bei sehr geringen Geschwindigkeiten = 1 ist, dann aber mit der Geschwindigkeit beständig wächst, bis er zuletzt = 2 wird. Für das Folgende will ich hier bemerken, dass dieses Gesetz einigermassen dem gleicht, welches den Widerstand

angibt, den ein in einer Flüssigkeit sich bewegendes Körper erleidet. Bei allen im Folgenden angeführten Versuchen war die Geschwindigkeit so gross, dass die electromotorische Kraft ihrem Quadrate proportional war.

Die obigen Versuche machen es wenigstens unwahrscheinlich, dass der Druck die directe Ursache der Entstehung der electromotorischen Kraft sein kann. Ich werde jetzt zeigen, dass beide in keiner directen und unmittelbaren Beziehung zueinander stehen.

§ 3. Aus Versuchen mit einer weiten Röhre und unter einem so hohen Drucke, dass die electromotorische Kraft dem Quadrate der Ausflussgeschwindigkeit proportional ist, kann man keine Folgerungen ziehen, in wie weit die electromotorische Kraft von dem Drucke oder von dem Quadrate der Geschwindigkeit direct abhängig ist, denn diese sind dann einander proportional. Um hierüber zu entscheiden, muss man die eine dieser Ursachen verändern können, während man die andere constant erhält. Dies lässt sich leicht auf folgende Weise bewerkstelligen.

Versuch 6. Eine Glasröhre von 4,5 mm Durchmesser und 251 mm Länge war zum Einsetzen der Electroden in einem Abstände von 189 mm mit zwei Seitenröhren versehen. Am untern Ende der Röhre war eine mit Schraubengängen versehene Messingshülse festgekittet, mittelst welcher eine andere, ebenso weite und 300 mm lange Röhre festgeschraubt werden konnte, sodass dann die ganze Länge 551 mm betrug. Nun liess man unter constantem Drucke Wasser durch die Röhre strömen, das einmal als sie 251 mm, und das anderemal als sie 551 mm lang war, und beobachtete die dabei erhaltenen Ausschläge des Galvanometers. Da die Electroden in beiden Fällen dieselben waren, war es, wie in meiner frühern Abhandlung gezeigt wurde, nicht nöthig, die Polarisation zu berücksichtigen, sondern die erhaltenen Ausschläge waren ein directes Maass der electromotorischen Kräfte. Die Beobachtungen wurden abwechselnd mit der längern und mit der kürzern Röhre

gemacht, der Druck, 1,1 Atmosphäre, war bei allen Beobachtungen unverändert derselbe. Mit der kürzern Röhre erhielt ich im Mittel einen Ausschlag von 33,43 und mit der längern einen von 23,95 Scalentheilen. Das Verhältniss der electromotorischen Kräfte war folglich 1,396. In 30 Secunden strömten aus der längern Röhre 4,110 und aus der kürzern 4,960 kg Wasser. Das Verhältniss der Quadrate der Ausflussgeschwindigkeiten war also 1,456. Hieraus folgt, dass die electromotorischen Kräfte innerhalb einer Differenz von etwa 4% den Quadraten der Geschwindigkeiten proportional waren.

Versuch 7. Bei Wiederholung desselben Versuchs einen halben Tag später erhielt ich mit der kürzern Röhre im Mittel einen Ausschlag von 33,03 und mit der längern einen von 23,56 Scalentheilen. Das Verhältniss der electromotorischen Kräfte ergibt sich hieraus = 1,402, also ebenso gross wie vorhin.

Versuch 8. Bei jeder zweiten Beobachtung wurde die untere Röhre fortgenommen und statt derselben eine kleine messingene Platte angeschraubt, die in der Mitte mit einer kleinen Oeffnung versehen war; übrigens war alles ebenso wie vorher. Mit der Platte strömten in 30 Secunden 2,990 kg Wasser durch die Röhre, mit der 300 mm langen Röhre 4,110 kg, wie oben. Das Verhältniss der Quadrate der Geschwindigkeiten war folglich 1,889. Mit der Röhre war im Mittel der Ausschlag 26,90 und mit der Messingplatte 13,41 Sc. Das Verhältniss der electromotorischen Kräfte war also 2,006. Diese Zahl unterscheidet sich von 1,889 um nahe 6%, aber die Differenz liegt nicht nach derselben Seite, wie in den beiden vorhergehenden Versuchen.

Aus diesen Versuchen folgt unstreitig, dass die electromotorischen Kräfte von der Geschwindigkeit und nicht von dem Drucke unmittelbar abhängen; denn der letztere blieb unverändert, während die electromotorischen Kräfte ihrer Grösse nach wechselten. Der Druck hat hierbei nur

in dem Falle Einfluss, dass durch denselben die Geschwindigkeit verändert wird.

Hr. Dorn hat durch einige eigene Versuche in der That dasselbe bewiesen, obgleich er aus denselben diesen Schluss nicht gezogen hat. Bei einem dieser Versuche wurden zwei Röhren von gleichem Durchmesser, aber verschiedener Länge benutzt. Bei der längern Röhre war der Abstand zwischen den Electroden 100 mm, und bei der kürzern 49,7 mm. Um eine Geschwindigkeit von 10 m in der Secunde zu erreichen, war bei der längern Röhre ein Druck von 1012,1 mm erforderlich, wodurch eine electromotorische Kraft von 0,9521 erhalten wurde. Die kürzere Röhre forderte, um dieselbe Geschwindigkeit zu erzeugen, einen Druck von 751,9 mm, und die entsprechende electromotorische Kraft betrug 0,4681. Berechnet man hieraus, wie gross die electromotorische Kraft in der längern Röhre bei einem Abstand der Electroden = 49,7 mm gewesen wäre, so findet man die Zahl 0,4733, die sich nur um 1% von der mit der kürzern Röhre direct gefundenen Kraft (0,4681) unterscheidet. Für dieselbe Geschwindigkeit wurde also mit beiden Röhren dieselbe electromotorische Kraft erhalten, obgleich der Druck in den beiden Fällen so verschieden war. Ein ähnliches Resultat erhielt Hr. Dorn durch Versuche mit einigen anderen Röhren. Die Versuche desselben führen also zu demselben Ergebnisse wie die oben mitgetheilten.

§ 4. Die folgenden sieben Beobachtungsreihen wurden angestellt, um zu erfahren, ob die electromotorische Kraft unter sonst unveränderten Verhältnissen wirklich dem Querschnitte der Röhre umgekehrt proportional ist. Dazu wurden zwei verschiedene Methoden, *A* und *B*, angewandt. Bei der Methode *A* war eine weitere Röhre mit einer engern zusammengeblasen, sodass die weitere Röhre die obere, und die engere die untere Hälfte bildete. Jede dieser Röhren war zur Anbringung der Electroden mit zwei Seitenröhren in gleichem Abstände voneinander versehen. Die zwei oberen Electroden in der weiten Röhre, sowie

die beiden unteren in der engeren Röhre waren je mit den Enden der einen und andern Drahtschicht des Galvanometers verbunden. Wenn das Wasser die auf diese Weise zusammengesetzte Röhre durchströmt, so muss die Geschwindigkeit in den beiden Theilen der Röhre den respectiven Querschnitten umgekehrt proportional sein. Nun wurde zuerst der Ausschlag a beobachtet, welcher beim Durchströmen des Wassers erhalten wurde, wenn beide Drahtschichten in derselben Richtung, dann der Ausschlag b , wenn die beiden Drahtschichten in entgegengesetzter Richtung wirkten; danach wieder der Ausschlag a u. s. w., bis zuverlässige Mittel für diese Bestimmungen erhalten wurden. Es sei der Galvanometeraussschlag, der, falls keine Polarisation stattfände, durch den in der engern Röhre vorhandenen Strom entstehen würde, gleich x , und der entsprechende Ausschlag, der durch den Strom in der weitem Röhre entsteht, gleich x_1 . Die Ausschläge, welche diese Ströme in der Wirklichkeit verursachen, sind jedoch wegen der entstehenden Polarisation viel geringer. Wenn man die Polarisationsconstante der engern Röhre mit α und die der weitem mit α_1 bezeichnet, so sind dieselben, wie ich in meinem frühern Aufsätze nachgewiesen habe, gleich $x(1 - \alpha)$ und $x_1(1 - \alpha_1)$. Man hat also $x(1 - \alpha) + x_1(1 - \alpha_1) = a$ und $x(1 - \alpha) - x_1(1 - \alpha_1) = b$; woraus $x = \frac{a+b}{2(1-\alpha)}$ und $x_1 = \frac{a-b}{2(1-\alpha_1)}$. Das Verhältniss der beiden, von jeglicher Polarisation befreiten Ausschläge wird folglich:

$$\frac{x}{x_1} = \frac{(a+b)}{(a-b)} \cdot \frac{(1-\alpha_1)}{(1-\alpha)}.$$

Wenn v die Geschwindigkeit des Wassers in der engern Röhre, m den Querschnitt dieser Röhre, l den Abstand zwischen den Electroden und k eine Constante bezeichnet, so ist — unter der Voraussetzung, das die electromotorische Kraft dem Querschnitte umgekehrt proportional ist — diese Kraft $= \frac{k l v^2}{m}$. Der Leitungswiderstand in der Wassersäule zwischen den Electroden

ist in Verhältniss zu dem Widerstande in den Galvanometerwindungen, so gross, dass der letztere ganz vernachlässigt werden darf. Bezeichnet man den erstern mit $\frac{ql}{m}$, wo q eine Constante ist, so hat man $x = \frac{kv^2}{q}$, wie ich in dem genannten Aufsätze bewiesen. Wenn v_1 und m_1 die entsprechende Bedeutung für die weitere Röhre haben, so hat man auf dieselbe Weise $x_1 = \frac{kv_1^2}{q}$, und folglich $\sqrt{\frac{x}{x_1}} = \frac{v}{v_1} = \frac{m_1}{m}$. Jede andere Annahme über die Abhängigkeit der electromotorischen Kraft von dem Querschnitte der Röhre gibt ein anderes Resultat.

Das Verhältniss zwischen den Querschnitten wurde derart ermittelt, dass man die Röhre mit Wasser und den Leitungswiderstand, sowohl zwischen den Electroden der weitem Röhre als zwischen denen der engern mit Hülfe des Depolarisators bestimmte, wie es in meinem mehrerwähnten Aufsätze mitgetheilt wurde.

Bei der Methode *B* strömte das Wasser durch zwei verschiedene Röhren von ungleichen Durchmesser, während die Ausschläge beobachtet wurden. Der mit der engern Röhre erhaltene Ausschlag wurde mit d , der mit der weitem mit d_1 und die entsprechenden Polarisationsconstanten mit α und α_1 bezeichnet. Nachdem d , d_1 , α und α_1 mit hinreichender Genauigkeit bestimmt worden, wurden die in 30 Secunden ausgeflossenen Wassermengen p und p_1 gewogen. Das Verhältniss $\frac{m}{m_1}$ der Querschnitte wurde gleichfalls bestimmt, wodurch das Verhältniss der Ausflussgeschwindigkeiten $\frac{p}{p_1} \frac{m_1}{m}$ bekannt wurde. Wenn man die von der Polarisation befreiten Ausschläge wiederum mit x und x_1 bezeichnet, so hat man $x(1 - \alpha) = d$ und $x_1(1 - \alpha_1) = d_1$; woraus folgt:

$$\frac{x}{x_1} = \frac{d(1 - \alpha_1)}{d_1(1 - \alpha)}.$$

Wenn die electromotorische Kraft dem Querschnitte wirklich umgekehrt proportional ist, so muss andererseits $\frac{x}{x_1} = \frac{p^2 m_1^2}{p_1^2 m^2}$ oder $\sqrt{\frac{x}{x_1}} = \frac{p m_1}{p_1 m}$ sein. Wie man hieraus sieht, erfordert diese Methode eine Bestimmung mehr als die Methode *A*.

Versuch 9. Methode *A*. Druck 1,7 Atmosphären. Der Abstand der Electroden, sowohl in dem weitem wie in dem engern Theile der Röhre war 151,5 mm. Es ergab sich:

a 36,8—36,0—39,1—38,6—38,5—39,0—39,4—39,2—39,6—38,7.

Mittel 38,59.

b 28,0—29,0—29,0—28,1—29,1—28,9—28,2—29,0—29,1—29,1.

Mittel 28,75.

Um das Verhältniss der Querschnitte der beiden Theile der Röhre und die beiden Polarisationsconstanten zu bestimmen, wurde ein gewisser Bruchtheil des Stromes eines Daniell'schen Elementes durch die Galvanometerwindungen und die Wassersäule zwischen den Electroden des engern Theiles der Röhre hindurchgeleitet. Hierdurch entstand natürlich eine Polarisation der Electroden in der Wassersäule. Danach wurden dieselben Beobachtungen wiederholt, nachdem der Depolarisator eingeschaltet worden war, sodass die Richtung des Stromes in der Wassersäule unaufhörlich wechselte, während der intermittirende Strom in den übrigen Theilen der Leitung beständig dieselbe Richtung hatte. Wird das Mittel der Ausschläge in diesem Falle mit 1,89 (der Constante des Depolarisators) multiplicirt, so erhält man, wie ich in dem erwähnten Aufsatze näher nachgewiesen habe, die Grösse des Ausschlages, den der nicht unterbrochene Strom des Elementes ununterbrochen beim Durchgange durch die Wassersäule erzeugt hätte, wenn dabei keine Polarisation stattgefunden hätte. Darauf wurden die entsprechenden Beobachtungen beim Durchleiten des Stromes durch den weitem Theil der Röhre gemacht. Auf diese Weise wurden folgende Ausschläge mit dem engern Theile der Röhre erhalten:

ohne Depolarisator 28,0—28,5—28,4; Mittel 28,3,

mit „ 21,0—21,1—21,3—21,6—22,3—21,5; Mittel 21,47;

und mit der weitem Röhre:

ohne Depolarisator 92,9—94,1—93,9; Mittel 93,63,

mit „ 58,6—58,9—61,9—60,0—59,1; Mittel 59,7.

Hieraus erhält man zuerst das Verhältniss zwischen den Querschnitten der beiden Theile der Röhre $\frac{m_1}{m} = \frac{59,7}{21,47} = 2,781$.

Die Polarisationsconstante der engern Röhre wird $\alpha = 0,3026$, und die der weitem $\alpha_1 = 0,1702$; folglich $(1 - \alpha) = 0,6974$ und $(1 - \alpha_1) = 0,8298$. Hieraus erhält man endlich $\sqrt{\frac{x}{x_1}} = \sqrt{\frac{(38,59 + 28,75) 0,8298}{(38,59 - 28,75) 0,6974}} = 2,854$, welche Zahl sich nur wenig von 2,781 unterscheidet.

In den folgenden Versuchen derselben Art werden der Kürze wegen nur die erhaltenen Mittelzahlen angegeben.

Versuch 10. Methode A. Druck = 1 Atmosphäre. Eine andere Röhre wurde benutzt. Im Mittel wurden: $a = 19,13$; $b = 7,125$; $\alpha = 0,341$; $\alpha_1 = 0,456$; $\frac{m_1}{m}$ war = 1,437.

Hieraus erhält man $\sqrt{\frac{x}{x_1}} = 1,544$.

Versuch 11. Methode A. Druck = 1 Atmosphäre. Dieselbe Röhre wie bei Versuch 10, aber mit erneuertem destillirten Wasser, weshalb die Ausschläge jetzt grösser wurden. Man erhielt: $a = 37,1$; $b = 14,1$; $\alpha = 0,238$ und $\alpha_1 = 0,268$. Hieraus wird $\sqrt{\frac{x}{x_1}} = 1,462$.

Versuch 12. Methode A. Druck = 0,7 Atmosphären. Dieselbe Röhre. Die Resultate wurden: $a = 23,49$; $b = 9,0$; $\alpha = 0,220$ und $\alpha_1 = 0,240$; woraus $\sqrt{\frac{x}{x_1}} = 1,478$.

Versuch 13. Methode B. Druck = 1 Atmosphäre. Die im Versuche 9 benutzte Röhre wurde gleich unterhalb der Uebergangsstelle zwischen dem weitem und dem engern Theile abgesprengt und beide Theile nun als zwei verschiedene Röhren angewandt. Aus der engern Röhre strömten in 30 Sekunden 1,948 und aus der weitem 2,717 kg Wasser. (Die Ausflussgeschwindigkeit aus der letztern Röhre war nicht grösser, weil das untere Ende des Röhre

etwas verengt war.) Da das Verhältniss der Querschnitte = 2,781 war, erhält man also $\frac{p}{p_1} \frac{m_1}{m} = 1,994$. Für die engere Röhre war $\alpha = 0,23$, für die weitere $\alpha_1 = 0,18$. Mit der engern Röhre wurden folgende Ausschläge erhalten:

$$d \quad 42,6-42,3-42,5-42,0-41,3-41,7-41,5-41,2-42,3-42,4, \\ \text{Mittel } 41,98;$$

mit der weitem Röhre:

$$d_1 \quad 10,5-10,2-9,7-11,2-9,8-10,3-9,6-9,2-11,4-10,3; \\ \text{Mittel } 10,22.$$

Die Beobachtungen wurden so angestellt, dass zuerst eine Bestimmung mit der engern Röhre gemacht wurde, darauf eine mit der weitem, dann wieder eine mit der engern u. s. f.

Aus diesen Beobachtungen erhält man $\sqrt{\frac{x}{x_1}} = 2,092$, welche Zahl nur wenig von 1,994 abweicht.

Versuch 14. Methode B. Zwei neue Röhren wurden benutzt. Bei Beobachtungen mit der weitem Röhre war der Druck 0,6 Atmosphären, bei der engern 1,1 Atmosphäre. Aus der engern Röhre strömten in 30 Secunden 1,510 und aus der weitem 5,710 kg Wasser. Der Durchmesser der engern Röhre betrug etwa 3,2 mm, und das Verhältniss zwischen den Querschnitten der beiden Röhren war 4,220. Folglich wird $\frac{p}{p_1} \frac{m_1}{m} = 1,116$. Die Mittel der Ausschläge waren $d = 36,45$, $d_1 = 30,40$ und die Polarisationsconstante $\alpha = 0,312$ und $\alpha_1 = 0,235$. Hieraus wird $\sqrt{\frac{x}{x_1}} = 1,155$.

Versuch 15. Methode B. Dieselben Röhren; aber der Druck war jetzt sowohl bei der Anwendung der einen wie der andern = 0,6 Atmosphären. Aus der engern Röhre strömten in 30 Secunden 1,125 und aus der weitem 5,710 kg Wasser. Die Mittel der Ausschläge wurden $d = 13,22$, $d_1 = 12,21$ und die Polarisationsconstanten $\alpha = 0,274$ und $\alpha_1 = 0,477$. Hieraus erhält man $\frac{p}{p_1} \frac{m_1}{m} = 0,832$ und $\sqrt{\frac{x}{x_1}} = 0,780$.

Der Uebersicht halber sind hier die Ergebnisse dieser sieben Versuchsreihen zusammengestellt:

$\frac{p_1 m}{p m_1}$	2,781	1,437	1,437	1,437	1,994	1,116	0,832
$\sqrt{\frac{x}{x_1}}$	2,854	1,344	1,462	1,478	2,092	1,155	0,780
Unterschied	+2,6	-6,5	+1,7	+2,9	+4,9	+3,5	-6,39/0.

Der grösste Unterschied beträgt 6,5%, und der mittlere Fehler wird 4,4%. Derselbe ist keineswegs grösser, als dass er nicht den vielen Fehlerquellen bei diesen Beobachtungen zugeschrieben werden könnte. Man muss also hieraus folgern, dass die Richtigkeit der gemachten Annahme, dass die electromotorische Kraft dem Querschnitte umgekehrt proportional sei, experimentell bewiesen ist.

§ 5. Die beobachteten Thatsachen lassen sich leicht nach der unitarischen Theorie erklären. Man denke sich beispielsweise, dass man einen aus einem porösen Stoffe bestehenden Körper mit grosser Geschwindigkeit durch die atmosphärische Luft führe. Der Körper lässt die Luft durch, doch nicht ohne einen gewissen Widerstand dem Durchgang derselben entgegen zu setzen. Während der Körper in rascher Bewegung ist, muss die Dichtigkeit der Luft in Querschnitten in verschiedenen Entfernungen von dem vordern Ende des Körpers allmählich bis zu seiner hintern Endfläche immer mehr abnehmen, da die Luft in der Richtung der Bewegung mitgeschleppt wird. Die Verschiedenheit der Dichtigkeit wächst, bis der Luftstrom, der durch dieselbe in den Poren des Körpers in einer seiner Bewegung entgegengesetzten Richtung zu entstehen strebt, dem durch das Mitschleppen erzeugten Strome gleich ist. Wenn der Körper überall dieselbe Beschaffenheit besitzt, und die gegen die Bewegungsrichtung senkrechten Querschnitte gleich gross sind, ist der Unterschied der Dichtigkeit der Luft in zwei solchen Querschnitten dem Abstände derselben proportional. Der grössere oder geringere Unterschied der Dichtigkeit in zwei solchen Querschnitten beruht nicht allein auf der Geschwindigkeit, sondern auch auf der Beschaffenheit des Körpers, und was hier besonders bemerkt

werden muss, auf dem Widerstande, den die Luft gegen ihn ausübt. Dieser Unterschied der Dichtigkeit muss mit der Geschwindigkeit wachsen und wahrscheinlich auf dieselbe Weise wie der Widerstand, den ein Körper bei seiner Bewegung in der Luft erfährt, d. h. er muss bei geringer Geschwindigkeit einer niedrigeren Potenz derselben proportional sein, als bei beträchtlicher Geschwindigkeit. Wenn die Luft nicht den geringsten Widerstand gegen die Bewegung des Körpers ausübte, d. h. wenn die Luftpartikel dem Körper von selbst Platz machten oder sich in Bewegung setzen liessen, ohne dass irgend ein Kraftaufwand dazu erforderlich wäre, so würde natürlich keine Verschiedenheit der Dichtigkeit in den Querschnitten entstehen können. Die fragliche Verschiedenheit in der Dichtigkeit muss gewissermassen mit dem Widerstande der Luft wachsen. Denken wir uns deshalb, der erwähnte poröse Körper sei von cylindrischer Form und werde in einer cylindrischen Röhre, in die er genau passt, verschoben, so muss die Verschiedenheit in der Dichtigkeit in zwei gegebenen Querschnitten grösser sein, als wenn der Körper sich mit derselben Geschwindigkeit in der freien Luft bewegte. Der Grund hierzu liegt theils darin, dass die Luft in der Röhre nicht zur Seite weichen kann, und theils auch in dem Umstande, dass die Adhäsion derselben an der Röhrenwand und die Reibung gegen dieselbe namhafte Hindernisse gegen die Bewegung darbieten. Die Verschiedenheit in der Dichtigkeit muss unter sonst gleichen Verhältnissen um so grösser werden, je enger die Röhre wird, weil der Widerstand der Luft gegen die bewegten Körper mit der Enge der Röhre zunimmt. Dass auch der Stoff, woraus die Röhrenwand besteht, und ihre sonstige Beschaffenheit die Verschiedenheit der Dichtigkeit beeinflussen können, bedarf keiner nähern Erklärung, da man weiss, dass die Adhäsion und Reibung der Luft für verschiedene Stoffe verschieden ist. Hiernach muss also die Differenz der Dichtigkeit der Luft in den verschiedenen Querschnitten des porösen Körpers 1) der Ent-

fernung der fraglichen Querschnitte voneinander proportional sein; 2) mit der Geschwindigkeit des Körpers zunehmen, und wahrscheinlich um so bedeutender, je grösser die Geschwindigkeit wird; 3) sie muss mit abnehmendem Querschnitte der Röhre wachsen; 4) sie kann von der Beschaffenheit und dem Stoffe der Röhrenwände abhängig sein; und 5) sie muss geringer sein, wenn der Körper sich in der freien Luft, als wenn er sich mit derselben Geschwindigkeit in einer Röhre bewegt.

Der unitarischen Theorie gemäss wird das electriche Fluidum oder der Aether als ein Gas betrachtet, das im Verhältniss zu seiner Dichtigkeit eine ausserordentlich grosse Elasticität besitzt, und dessen Molecüle sich im umgekehrten Verhältnisse zu den Quadraten der Abstände abstossen. Ein jeder Körper, der die Electricität leitet, kann dem Aether gegenüber als porös betrachtet werden; ausserdem ist ein Theil des in den Poren des Körpers befindlichen Aethers mehr oder weniger frei und kann von einer Stelle zu einer andern verschoben werden.¹⁾ Dass der in einem Körper enthaltene freie Aether mitgeschleppt wird, wenn der Körper in Bewegung kommt, ist dadurch bewiesen, dass, wie ich früher gezeigt habe²⁾, alle unipolaren Inductionerscheinungen durch diese Annahme auf eine einfache Weise erklärt werden können. Die obigen Schlüsse über das Verhältniss der gewöhnlichen Gase müssen deshalb auch, *mutatis mutandis*, auf den Aether anwendbar sein, und wir erhalten dadurch die auf experimentellem Wege gefundenen Gesetze für die fraglichen Erscheinungen. Bei den oben angeführten Versuchen ist das Wasser als der sich bewegende poröse Körper anzusehen, und der Aether vertritt dabei die Stelle des Gases. Allein aus dem Umstande, dass der freie Aether in der Richtung der Bewegung mitgeschleppt wird, würde, wie

1) *Théorie des phénomènes électriques.* p. 1 et 2. k. Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar. B. 12. No. 8.

2) *Recherches sur l'induction unipolaire etc.* Ibidem. B. 16. Phil. Mag. (Ser. 5.) B. 16. Ann. de chim. et phys. (Ser. 5.) XVI.

ich in meinem*frühern Aufsätze darzulegen versucht, kein electrischer Strom in der Leitung zum Galvanometer entstehen können, insofern nicht zugleich eine Verschiedenheit der Dichtigkeit des Aethers an den beiden, in die Wassersäule eingesetzten Electroden dadurch entstünde. Dies muss aber unter gewöhnlichen Verhältnissen stattfinden. Da die Aethermoleculé einander mit einer dem Quadrate ihrer Entfernung umgekehrt proportionalen Kraft abstossen, so verlegt sich die entstehende Verdichtung des Aethers auf die Oberfläche des leitenden Körpers und tritt also in dem fraglichen Falle an der Röhrenwand selbst auf; in Folge dessen muss die Beschaffenheit dieser letztern hier einen grössern Einfluss auf die Vertheilung der Dichtigkeit ausüben, als wenn es sich um ein gewöhnliches Gas handelte, z. B. um die Luft, bei der die Dichtigkeit in dem ganzen Querschnitte ungefähr gleichmässig vertheilt ist.¹⁾ Weil ferner die Veränderung der Dichtigkeit von dem Verhältnisse zwischen der Kraft, womit die sich bewogende Flüssigkeit den Aether zu verschieben strebt, und der Kraft, mit welcher dieser von den Röhrenwänden festgehalten wird, abhängig ist, kann man sich auch leicht die Möglichkeit denken, dass in gewissen Ausnahmefällen die Dichtigkeit an der obern Electrode grösser als an der untern werden kann, und dass in Folge dessen der zum Galvanometer gehende Strom eine der gewöhnlichen entgegengesetzte Richtung erhält. Die fraglichen Erscheinungen, auch die von Hrn. Dorn beobachteten, lassen sich also auf diese Weise sehr leicht erklären, und die Analogie zwischen der electrischen Flüssigkeit und anderen uns bekannten Gasarten ist eine ganz vollkommene.

1) Aus der Darstellung des Hrn. Dorn könnte man vielleicht folgern, dass ich es für unmöglich erklärt hätte, dass die Röhrenwand irgend einen Einfluss auf die Strombildung haben könnte. Dies ist jedoch nicht der Fall; ich habe nur versucht darzulegen, dass dieser Einfluss durch die Beobachtungen des Hrn. Clark* (Wied. Ann. II. p. 355. 1877) keineswegs bewiesen worden ist.

Nachtrag. Nachdem das Obenstehende schon geschrieben war, erhielt ich den Aufsatz von Hrn. J. Elster (Bd. II dieser Annalen) über die in freien Wasserstrahlen auftretende electromotorische Kraft. Hr. Elster zeigt darin, dass, wenn ein Wasserstrahl über eine schräg gegen denselben gehaltene Scheibe von Glas, Schwefel, Schellack u. s. w. dahin gleitet, in welcher zwei mit dem Galvanometer verbundene Electroden angebracht sind, ein electrischer Strom erhalten wird, der eine verschiedene Stärke für verschiedene Scheiben hat. In dem freien Wasserstrahle konnte dagegen keine electromotorische Kraft nachgewiesen werden. Hr. Elster schliesst hieraus, dass die Reibung des Wassers gegen die Scheibe die wahre Ursache der electromotorischen Kraft ist. Natürlich kann die in diesem Falle entstehende electromotorische Kraft auf dieselbe Weise wie die in Röhren von verschiedener Natur erklärt werden; die Versuche des Hrn. Elster beweisen also in der That nicht, dass die Reibung des Wassers gegen die Scheibe mit der electromotorischen Kraft etwas zu thun hat.

Stockholm, den 10. Mai 1879.

VIII. *Untersuchungen über die anomale Dispersion des Lichtes; von Georg Sieben aus Bingen.*

(Auszug aus der Dissertation.)

Um die für die Dispersion des Lichtes in absorbirenden Medien aufgestellten Formeln und damit die ihnen zu Grunde liegenden Theorien zu prüfen, habe ich eine Reihe von Messungen der Brechungsexponenten von solchen Medien angestellt, und zwar für eine Anzahl möglichst gleichmässig über das Spectrum vertheilter Wellenlängen.

Dazu wurden in einer Leuchtgas- Sauerstoff- Knall-

gasflamme die Chloride von Kalium, Lithium, Natrium, Calcium, Barium, Thallium, Strontium und Rubidium, in Wasser gelöst, mittelst eines Asbestdochtes verbrannt. Ausserdem benutzte ich die drei Wasserstofflinien, im ganzen durchschnittlich 12 Spectrallinien. Folgende Tabelle enthält die Wellenlängen der benutzten Linien.

Wellenlängen. Tabelle I.

K_{α}	K_{γ}	Li	H_{α}	Sr_{α}	Na	Ca	Tl
0,76009	0,69493	0,67052	0,65618	0,60625	0,58890	0,55342	0,53495

Ba_{β}	Ba_{δ}	H_{β}	Sr_{β}	H_{γ}	Rb	K_{β}
0,52694	0,48993	0,48606	0,46075	0,43379	0,42020	0,40400

Mehr Linien einzuschalten, würde die Beobachtungen, namentlich bei verdünnten Lösungen, sehr in die Länge gezogen haben und bei concentrirten ohne Nutzen gewesen sein.

Die einzelnen Werthe sind zum Theil den Tabellen von Thalén entnommen, die für Ba, Ca, Rb, K_{β} sind von mir vielfach mit Hülfe eines feinen Nobert'schen Gitters nach der bekannten Formel $a\lambda = l \sin \delta$ bestimmt worden. Die Gitterconstante l wurde mit Hülfe der Natriumlinie zu 0,011 302 mm ermittelt und dabei die Wellenlänge derselben $\lambda = 0,000\ 5889$ mm als bekannt vorausgesetzt.

Die Messung der Brechungsexponenten geschah stets nach der Methode der minimalen Ablenkung. Das verwandte Meyerstein'sche Spectrometer liess direct 6' und mittelst der mit einem Mikroskop versehenen Mikrometerschraube noch gut 2'' und 1'' ablesen. Die Temperatur wurde durch Oeffnen und Schliessen der Dunkelkammer bis auf 0,1° constant gehalten und nach jeder Beobachtung an einem in 0,2° getheilten Geissler'schen Normalthermometer abgelesen. Um die einzelnen Brechungsexponenten

unter sich vergleichen zu können, wurde eine und dieselbe Temperatur für ein System von Lösungen hergestellt, aus welchem Grunde dann auch die Anwendung specieller Interpolationsformeln für die Lösungsmittel unnöthig wurde.¹⁾ Da dieselben aber doch anderweitiges Interesse bieten, so will ich sie hier mit dem Bemerken folgen lassen, dass sie nach dem von Wüllner²⁾, angegebenen Verfahren und zwar für das Temperaturintervall von 17—25° aufgestellt sind, und die daraus berechneten Exponenten bis auf die 4. Decimale genau angenommen werden können. Die in den folgenden Tabellen angegebenen Exponenten der Lösungsmittel sind das Mittel aus vielen Bestimmungen.

Interpolationsformeln für die Brechungs-
exponenten:

	des Alkohols:	des Wassers:
K _a	1,36624 — 0,000 388 . t	1,33088 — 0,000 0990 . t
Li	1,36796 — 0,000 389 . t	1,33292 — 0,000 0990 . t
H _a	1,36831 — 0,000 389 . t	1,33320 — 0,000 0990 . t
Na	1,37017 — 0,000 390 . t	1,33508 — 0,000 0990 . t
Ca	— —	1,33687 — 0,000 0991 . t
Tl	1,37212 — 0,000 391 . t	1,33702 — 0,000 0991 . t
H _β	1,37449 — 0,000 392 . t	1,33915 — 0,000 0991 . t
Sr _β	1,37600 — 0,000 394 . t	1,34066 — 0,000 0991 . t
H _γ	— —	1,34231 — 0,000 0991 . t
Rb	1,37939 — 0,000 395 . t	1,34341 — 0,000 0991 . t
K _β	1,38063 — 0,000 397 . t	1,34485 — 0,000 0992 . t

Von den Lösungsmitteln Alkohol, Wasser und Benzol wurde zu Anfang eine für alle Versuche ausreichende Quantität bezogen, das destillirte Wasser noch einmal ausgekocht und in einer gut schliessenden Flasche aufbewahrt. — Die zur Untersuchung dienenden Stoffe erhielt ich von Herrn Prof. Dr. A. Kekulé. Ich verfügte schliess-

1) Die definitiven hier allein mitgetheilten Messungen sind im Winter 1877/78, wo sich leichter constante Temperaturen erhalten liessen, angestellt, die ersten Beobachtungen im Sommer 1877; ihre Resultate finden sich in der Doctordissertation.

2) Pogg. Ann. CXXXIII, p. 1. 1868.

lich über drei verschiedene, von Steinheil geschliffene sogenannte Kundt'sche Prismen, deren brechende Winkel nahezu 16° , 30° , 45° betragen.

Von der zu untersuchenden Substanz wurde eine Normallösung hergestellt, von der dann ein bestimmtes Volumen in eine 0,1 ccm getheilte Röhre gebracht wurde, dieselbe zunächst untersucht und dann in bestimmten Verhältnissen weitere Mengen Lösungsmittel zugegossen. Es ist diese Bestimmung der Concentration, wenn Lösung und Lösungsmittel dieselbe Temperatur haben, hinreichend genau, um die Aenderung der später zu erwähnenden Constanten D' und L mit der Concentration zu erfahren.

Nach Füllung des Prismas wurde der mit einem Thermometer versehene Deckel mit Talg aufgekittet und das so luftdicht schliessende Prisma auf den Tisch des Spectralapparates gebracht, wo es zunächst während der Beobachtung des Spectrums so gestellt wurde, dass die Linien, welche durchgingen, möglichst scharf sichtbar waren (doch vermied ich, das Licht dicht an der brechenden Kante durchfallen zu lassen), darauf wurde diese in bekannter Weise genau senkrecht gestellt. Die darauf folgenden Bestimmungen des brechenden Winkels und der directen Einstellung wurden nach dem Versuche in umgekehrter Reihenfolge wiederholt. Das Prisma wurde beim Uebergange zu einer neuen Lösung stets sorgfältig gereinigt.

Discussion der Fehlergrößen. Jede einzelne Bestimmung des brechenden Winkels war bis auf $3''$ genau und wurde jedesmal an verschiedenen Stellen des Kreises gemacht, wo sich manchmal eine Differenz von $6''$ bis $8''$ ergab, welche, wie ich mich überzeugte, nicht von einer Aenderung des brechenden Winkels herrühren konnte.¹⁾ Die Einstellung auf die minimale Ablenkung ist der geringen Dispersion der Prismen wegen als fehlerfrei zu betrachten.

1) Es mag wohl das nicht so scharfe Reflexbild der dünnen Platte des Kundt'schen Hohlprismas etwas dazu beigetragen haben, der Hauptgrund aber doch im Apparate selber liegen.

Der Fehler im Messen der Ablenkungswinkel betrug bei constanter Temperatur höchstens 4"; es wurden immer 4—5 Einstellungen auf eine Linie gemacht.

Bei den in den folgenden Tabellen mitgetheilten Resultaten ist deshalb, namentlich unter Berücksichtigung, dass nach dem angegebenen Verfahren die Temperatur constant gehalten werden konnte, die fünfte Decimale bis auf 2—3 Einheiten sicher anzunehmen. In der Spalte, die mit Concentration überschrieben ist, stehen die Verhältnisse der Volumina zweier benachbarter Lösungen, so bedeutet z. B. in Tabelle II 35:30, zu 30 ccm der Normallösung sind 5 ccm Lösungsmittel zugegossen. Unter Δ ist die Differenz zwischen Lösung und Lösungsmittel zu verstehen.

Chlorophyll in Alkohol. Wegen seiner vielen Absorptionsstreifen ist das Chlorophyll¹⁾ eigentlich nicht zu solchen Versuchen geeignet, am allerwenigsten kann dabei an eine numerische Rechnung gedacht werden. Aus frischen Hollunderblättern wurde auf kaltem Wege eine sehr concentrirte Lösung bereitet. Es zeigten sich, nachdem sie längere Zeit in einem dunkeln Raume gestanden hatte, an den Gefässwänden kleine grüne Perlchen, die so fest ansaßen, dass sie selbst durch öfteres Schütteln nicht loszulösen waren; im übrigen schien die Lösung unverändert. Sie wurde noch einmal filtrirt und so der Untersuchung unterworfen. Die Linien sind ungefähr von Strontium ab absorbirt. Ausserdem zeigte sich zwischen Li und H_a ein schmaler scharfer Absorptionsstreifen, welcher in der Normal- und verdünnten Lösung (I) Li auslöschte, zwischen H_a und Na ein etwas breiterer, ebenso zwischen Na und Ca, Ca und Tl, dann ein sehr breiter zwischen Tl und H_β und zwischen H_β und Sr_β.

Cyanin in Benzol. Die Löslichkeit des Cyanins in Benzol ist keine so gute, wie die in Alkohol. Von ungefähr 0,32 g löste sich in 20 ccm Benzol, nachdem die Lösung einige Tage gestanden hatte, nur ein geringer

1) Pogg. Ann. CXLI. p. 245. 1870.

Bruchtheil. Da fortgesetztes gelindes Erwärmen die Löslichkeit nicht förderte, so wurde sie filtrirt und der Untersuchung unterworfen. Während eine alkoholische Lösung von annähernd derselben Concentration das violette Licht intensiv zeigte, war hier fast alles absorbirt, die K_β - Linie konnte selbst bei dem intensivsten Lichte nicht wahrgenommen werden. Es scheint also, dass das Cyanin je nach dem Lösungsmittel verschiedene Absorptionsstreifen habe. Da das Spectrum der Lösung theilweise mit dem Glasspectrum zusammenfällt, musste letzteres durch einen kleinen, auf das Tischchen des Apparates gestellten Schirm abgeblendet werden. Es ergab sich, dass die Exponenten der Lösung sämmtlich kleiner sind, als die des reinen Lösungsmittels, während es bei Lösungen in Alkohol und Wasser gerade umgekehrt ist, ein Umstand, auf dessen nähere Untersuchung ich mich nicht einlassen konnte. Dasselbe zeigen frühere Versuche mit Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel. Vielleicht hat hier eine chemische Einwirkung stattgefunden.

Cyanin in Alkohol. Durch eine Lösung mit dem specifischen Gewichte 0,809 bei $18,6^\circ$, die nicht ganz 0,324 g Cyanin in 17,2 ccm Alkohol enthielt, konnten in dem Prisma von 45° br. W. nur zwei Linien K_α und Sr_β beobachtet werden. Die blaue Linie des Strontiums erschien inmitten der rothen Linien desselben. Beim Vorsetzen der Wasserstoffröhre war nur ein schwaches, gleichmässig verbreitetes Licht zu sehen. Da obige Lösung noch Spuren fester Theilchen enthielt, wurde sie bis zu einem specifischen Gewichte 0,807 verdünnt und als Normallösung benutzt. Die Brechungsexponenten mit dem Prisma von 16° br. W. sind später bestimmt worden.

Fuchsin in Alkohol. Die zu Grunde gelegte Normallösung hatte bei $12,8^\circ$ das specifische Gewicht 0,810; durch sie ging nur rothes Licht. Die Linien K_α , Li und H_α waren sehr lebhaft; bei sehr intensivem Lichte trat noch eine zweite rothe Kaliumlinie auf, die zwischen K_α und Li lag, und welche fast mit der Fraunhofer'schen Linie B

Tabelle II. Chlorophyll in Alkohol.

Temp. 18,8°. Br. W. zw. 44° 52' 53" und 44° 53' 0".

Alkohol.	Concentr.	K _α	Li	H _α	Na	Cn	TI	H _β	Sr _β
Normallösung	—	1,35897	1,36085	1,36112	1,36300	1,36400	1,36487	1,36723	1,36864
I. verdünnte Lösung	35	1,36322 + 425	—	1,36529 + 417	1,36707 + 407	1,36831 + 431	1,36910 + 423	1,37151 + 428	—
II. verdünnte Lösung	30	1,36306 + 409	—	1,36501 + 389	1,36689 + 389	1,36816 + 416	1,36859 + 372	1,37139 + 416	—
III. verdünnte Lösung	30	1,36246 + 349	1,36423 + 338	1,36451 + 339	1,36629 + 329	1,36756 + 356	1,36833 + 346	1,37087 + 364	—
	35	1,36215 + 318	1,36396 + 311	1,36424 + 312	1,36600 + 300	1,36728 + 328	1,36805 + 318	1,37047 + 324	1,37200 + 336

Tabelle III. Cyanin in Benzol.

Temp. 17,2°. Br. W. zw. 44° 52' 55" und 44° 52' 58".

Benzol.	Conc.	K _α	Li	H _α	Na	Cn	TI	H _β	Sr _β	Rb	K _β
Normallösung	—	1,49153	1,49583	1,49666	1,50129	1,50456	1,50656	1,51318	1,51752	1,52676	1,53143
I. verdünnte Lösung	8,0	1,49126 — 27	1,49554 — 29	1,49684 — 18	1,50079 — 50	1,50407 — 49	1,50619 — 37	1,51273 — 45	1,51711 — 41	1,52617 — 59	—
II. verdünnte Lösung	5,9	1,49141 — 12	1,49574 — 9	1,49658 — 8	1,50107 — 22	1,50428 — 28	1,50635 — 21	1,51300 — 18	1,51743 — 9	1,52664 — 12	—
	10,8	1,49107 — 46	1,49570 — 13	1,49659 — 7	1,50109 — 20	1,50440 — 16	1,50638 — 18	1,51286 — 32	1,51727 — 25	1,52651 — 25	—

Temp. 17.4°.		Tabelle V. Fuchsin in Alkohol.										Br. W. zw. 45°4' 57" und 45°5' 3".	
	Concentr.	K _α	K _γ	Li	H _α	Na	Ca	Tl	H _β	Sr _β	H _γ	Rb	K _β
Prisma 16° 3' 46"	—	1,40444	1,40831	1,41002	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Normallösung	spec. Gew.	4496	4755	4880	—	—	—	—	—	—	—	—	—
I. verd. Lösung	0,810	1,37318	1,37693	1,37870	1,38022	—	—	—	—	—	—	—	—
	12,1	1,37005	1,37285	1,37435	1,37555	—	—	—	—	—	—	—	—
	9,0	1,057	1,209	1,313	1,403	—	—	—	—	—	—	—	—
II.	11,3	1,36721	1,36988	1,37108	1,37203	—	—	—	—	—	—	—	—
	8,5	773	912	986	1051	—	—	—	—	—	—	—	—
III.	9,6	1,36489	1,36753	1,36854	1,36930	—	—	—	—	—	—	—	1,37347
	7,1	541	677	732	778	—	—	—	—	—	—	—	—22
IV.	8,6	1,36363	1,36562	1,36658	1,36719	—	—	—	—	—	—	—	1,37355
	6,4	415	486	531	567	—	—	—	—	—	—	—	—14
V.	7,1	1,36251	1,36434	1,36510	1,36567	1,37141	—	—	—	—	—	—	1,37153
	5,3	303	358	398	415	808	—	—	—	—	—	—	—17
VI.	5,6	1,36177	1,36339	1,36410	1,36457	1,36987	—	—	—	—	—	—	1,37178
	4,1	229	263	288	305	655	—	—	—	—	—	—	—6
VII.	5,5	1,36085	1,36199	1,36289	1,36327	1,36628	—	—	—	—	—	—	1,37192
	3,3	137	123	167	175	296	—	—	—	—	—	—	+2
VIII.	4,1	1,36040	1,36178	1,36229	1,36267	1,36541	—	—	—	—	—	—	1,37222
	2,4	92	102	107	115	209	—	—	—	—	—	—	+16
IX.	5,8	1,36001	1,36130	1,36185	1,36218	1,36469	—	—	—	—	—	—	1,37219
	3,5	58	54	63	66	137	—	—	—	—	—	—	—37
X.	8,1	1,35979	1,36110	1,36159	1,36196	1,36407	—	—	—	—	—	—	1,37211
	4,8	31	34	37	44	75	—	—	—	—	—	—	+6
XI.	7,5	1,35970	1,36087	1,36141	1,36177	1,36384	—	—	—	—	—	—	1,37228
	3,7	22	11	19	25	32	—	—	—	—	—	—	+32
XII.	6,4	1,35961	1,36063	1,36132	1,36163	1,36349	—	—	—	—	—	—	1,37222
	3,2	13	7	10	11	17	—	—	—	—	—	—	+7
XIII.	4,7	1,35956	1,36079	1,36128	1,36160	1,36343	—	—	—	—	—	—	1,37234
	2,3	8	3	6	8	11	—	—	—	—	—	—	—22
							8	3	+6	+7	+8	—	+19

coindicirte. Solange sie sichtbar war, ist sie mit in den Kreis der Beobachtung gezogen und mit K_7 bezeichnet worden.¹⁾ Die Differenzen zwischen Lösung und Alkohol zeigen eine starke Zunahme gegen den Absorptionsstreifen hin, bei verdünnten Fuchsinlösungen ist aus der Unregelmässigkeit der Differenzen der Einfluss des zweiten Absorptionsstreifen bemerkbar. Die Untersuchung mit dem Prisma von 16° br. W. ist einige Wochen nachher angestellt, zeigt aber auch, dass keine blauen und violetten Linien sichtbar waren; doch trat hier bei Strontiumlicht anomale Dispersion deutlich hervor, indem die sonst sehr intensive orangefarbige Linie als breiter verwaschener Streifen im violetten Theile des Spectrums sichtbar war; dasselbe wurde bei der I. verdünnten Lösung mit dem Prisma von 45° beobachtet. Es konnte jedoch nicht darauf eingestellt werden.

In der V. verdünnten Lösung ist unter Na ein Exponent verzeichnet, der eigentlich nicht der Natriumlinie, sondern einem sehr breiten gelben Streifen, der nur bei intensivem Lichte auftrat, entspricht. Zwischen ihm und Rb ist fast Anomalie. In der VI. Lösung war dieser Streifen schon begrenzter, aber immer noch sehr breit.

Fuchsin in Wasser. Die Bestimmungen sind mit einer sehr concentrirten Lösung angestellt. Die orangefarbige Strontiumlinie (Sr_α), die bei einer concentrirten alkoholischen Lösung im Violetten lag, wird hier unverändert an ihrem Platze gefunden. Andere Linien als die hier verzeichneten konnte ich nicht wahrnehmen.

Gegenüber einer concentrirten alkoholischen Lösung, ist der Absorptionsstreifen nach violett gerückt.

1) Später sollte die Wellenlänge dieser wenig intensiven Linie bestimmt werden, aber eine frische Lösung von Chlorkalium zeigte sie nicht mehr, dieselbe wurde deshalb mit Hülfe der Cauchy'schen Gleichung, woraus man $\lambda^2 = \frac{n^2 B}{n^2 - A}$ erhält, berechnet.

Tabelle VI. Fuchsin in Wasser.

Temp. 17,4°

Br. W. 44° 54' 8".

	K _α	Li	H _α	Sr _β	Na
Lösung	1,32996	1,33200	1,33244	1,33404	1,33477
Wasser	1,32916	1,33120	1,33148	—	1,33336
<i>Δ</i>	+ 80	+ 80	+ 96	—	+ 141

Gemisch einer alkoholischen Lösung von Fuchsin und Cyanin. Zu 7 ccm der Normalfuchsinlösung kamen 7 ccm der Cyaninlösung vom specifischen Gewichte 0,807. Von dieser Mischung wurden alle Linien ausser K_α, Li und H_α absorbirt. In der IV. verdünnten Lösung zeigte sich bei Natriumlicht ein breites verschwommenes Gelb; in der V. war dieses Band mehr als doppelt so breit, viel intensiver und nach der rothen Seite hin von einem schwarzen Streifen durchzogen. Mit der Sr_β-Linie, auf die in der III. Lösung mit hinreichender Genauigkeit eingestellt werden konnte, verhielt es sich ähnlich. (Zur Beobachtung der Sr_β-Linie in concentrirten Lösungen wurde noch Strontiumsalz auf die Asbestdochte gelegt.) Statt ihrer trat in der IV. verdünnten Lösung ein sehr breiter, an den Rändern verwaschener Streifen auf; in der V. Lösung war sie wieder als scharf begrenzte Linie sichtbar, desgleichen in der VI. die Natriumlinie.

Anilinblau in Alkohol. Durch eine sehr concentrirte Lösung konnten in dem Prisma von 45° br. W. nur Sr_β, Rb, (K_α sehr schwach) wahrgenommen werden; um aber von vornherein eine grössere Anzahl von Linien beobachten zu können, wendete ich das Prisma von 16° br. W. an. Dieselbe Lösung hierin untersucht, liess noch Li, H_α, H_β und H_γ durch, alle sehr intensiv und scharf begrenzt. Es trat jedoch keine anomale Dispersion ein, auch ist zu bemerken, dass die Differenzen hier nicht so gross wie bei Cyanin und Fuchsin sind. Im Vergleiche zu den übrigen mit dem Prisma von 45° br. W. bestimmten Exponenten ist die Genauigkeit keine so grosse, wie leicht

Tabelle VII. Gemisch einer alkoholischen Lösung von Fuchsin und Cyanin.

Temp. 17,4°.

Br. W. zw. 450 Å 46'' und 450 Å 53''.

	Conc.	K _α	K _γ	Li	H _α	Sr _α	Na	Ca	Tl	Ba _δ	H _β	Sr _β	H _γ	Rb	K _β
Alkohol		1,35948	1,36076	1,36122	1,36152	1,36279	1,36332	1,36450	1,36527	1,36755	1,36755	1,36912	1,37103	1,37256	1,37369
Normallösung		1,37153	1,37557	1,37769	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
I. verd. Lös.	25,2 d	+ 1205	+ 1481	+ 1647	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		1,36379	1,36607	1,36718	1,36822	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
II. verd. Lös.	9,2 d	+ 431	+ 531	+ 596	+ 670	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		1,36171	1,36337	1,36418	1,36485	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		+ 223	+ 261	+ 296	+ 333	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
III. verd. Lös.	4,5 d	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		1,36073	1,36218	1,36273	1,36330	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		+ 125	+ 142	+ 151	+ 178	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
IV. verd. Lös.	4,0 d	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		1,35993	1,36127	1,36181	1,36220	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		+ 45	+ 51	+ 59	+ 68	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
V. verd. Lös.	4,0 d	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		1,35976	1,36103	1,36151	1,36186	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		+ 28	+ 27	+ 29	+ 34	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
VI. verd. Lös.	4,5 d	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		1,35971	1,36092	1,36144	1,36175	1,36313	1,36358	1,36476	1,36542	1,36773	1,36772	1,36935	1,37134	1,37251	1,37426
		+ 23	+ 16	+ 22	+ 23	+ 34	+ 26	+ 26	+ 15	+ 18	+ 17	+ 23	+ 31	+ 5	+ 57

1) Die Lösungen, mit welchen die Versuche abgebrochen wurden, waren noch immer so dicht, dass durch eine Schicht von ungefähr 30 mm gewöhnliches Tageslicht nur schwach durchgelassen wurde.

einzusehen ist. Während dort eine Aenderung in der Temperatur um $0,2^{\circ}$ eine Aenderung des Ablenkungswinkels von $15''$ – $20''$ hervorrief, war hier eine solche nicht wahrzunehmen. Zum Zwecke der Vergleichung sind bei Lösung IV und V die Brechungsexponenten mit dem Prisma von 45° br. W. beigelegt, bei Lösung II die mit dem Prisma von 30° br. W. Man sieht daraus, dass diejenigen Indices, die den Prismen mit kleinerem brechendem Winkel entsprechen, sämmtlich grösser sind, als die, welche den mit grösserem angehören, eine Thatsache, die auch aus späteren Beobachtungen mit Alkohol hervorging, und deren Grund aller Wahrscheinlichkeit nach in den Platten der Prismen zu suchen ist.

Es sei noch bemerkt, dass bei den Beobachtungen einer und derselben Lösung mit zwei verschiedenen Prismen jedesmal die Differenzen zwischen den Exponenten, beobachtet mit kleinerem Prisma und den, beobachtet mit grösserem Prisma, angegeben sind.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak. Eine concentrirte Kupfervitriollösung wurde mit Ammoniak versetzt, bis der entstandene weisse Niederschlag verschwand, welcher Moment genau abgepasst wurde; die Lösung hatte dann ihre möglichst stärkste Concentration. Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak absorbirt bekanntlich einen Theil des Rothen; hier erstreckte sich die Absorption nicht über H_{α} , so aber, das H_{β} , Na, Ca und Tl sehr breit und verschwommen sichtbar waren.

Die vornehmlich nach der Entdeckung der anomalen Dispersion vorgenommenen Erweiterungen des Dispersionsgesetzes sind bis jetzt nur an den Beobachtungen Kundt's verificirt worden; an anderen derartigen Versuchen hat es gefehlt, namentlich an solchen, aus welchen der Gang der Dispersionscurve mit abnehmender Dichtigkeit der Lösungen ersichtlich ist. Man wird sich dabei im allgemeinen auf Stoffe mit einem Absorptionsstreifen in dem Gebiete des

Tabelle VIII. Anilinblau in Alkohol.

Temp. 17,4°.

Br. W. zw. 16° 2' 57" und 16° 3' 4".

Alkohol	Concentr.	K _a	Li	H _a	Na	Tl	H _g	St _g	H _γ	Rb	K _β
Normallösung <i>d</i>	—	1,36174 + 226	1,36373 + 251	1,36429 + 277	—	—	1,36858 + 103	1,37068 + 156	1,37303* + 200	1,37447* + 191	absorb.
I. verd. Lösung <i>d</i>	11,3 9,0	1,36127 + 179	1,36315 + 193	1,36363 + 211	—	—	1,36835 + 80	1,37002 + 90	1,37273* + 170	1,37408 + 152	—
II. verd. Lösung <i>d</i>	13,2 9,7	1,36126 + 178	1,36313 + 191	1,36345 + 193	1,36465 + 133	1,36554 + 27	1,36860 + 105	1,37010 + 98	1,37245* + 142	1,37383 + 127	—
II. verd. Lösung Prisma: 30° 16' 17"	—	1,36080 + 46	1,36267 + 46	—	—	—	—	1,36994 + 16	—	1,37348* + 35	—
III. verd. Lösung <i>d</i>	10,0 7,5	1,36088 + 140	1,36252 + 130	1,36295 + 143	1,36456 + 124	1,36568 + 41	1,36847 + 92	1,37026 + 114	1,37243 + 140	1,37383 + 137	—
IV. verd. Lösung <i>d</i>	10,2 7,5	1,36051 + 103	1,36216 + 94	1,36262 + 110	1,36447 + 115	1,36552 + 25	1,36811 + 56	1,36977 + 65	1,37224 + 121	1,37332 + 76	—
IV. verd. Lösung Prisma: 44° 54' 6"	—	1,36023 + 28	1,36201 + 15	1,36242 + 20	1,36413* + 34	1,36544* + 8	1,36798 + 13	1,36959 + 18	1,37185 + 39	1,37298 + 34	—
V. verd. Lösung <i>d</i>	7,1 4,2	1,36007 + 59	1,36192 + 70	1,36225 + 73	1,36367 + 35	1,36527 ± 0	1,36767 + 2	1,36964 + 52	1,37176 + 73	1,37335 + 79	—
V. verd. Lösung Prisma: 44° 54' 5"	—	—	1,36159 + 33	1,36222 + 3	1,36395 — 28	—	1,36806 — 49	1,36974 — 10	—	—	—

sichtbaren Spectrums beschränken müssen. In den vorangegangenen Untersuchungen ist deshalb das Hauptgewicht auf Cyanin gelegt worden, welches unter diesen wohl die erste Stelle einnimmt. Bei Fuchsin wird, namentlich bei dünneren Lösungen, die Einwirkung des II. Absorptionsstreifens von nachtheiligem Einflusse sein; Anilinblau scheint ebenfalls im Violetten noch einen zweiten Absorptionsstreifen zu besitzen.

Ich werde mich im Folgenden auf einen Vergleich zwischen den beobachteten Brechungsexponenten und den nach der Ketteler'schen Theorie berechneten einlassen.

Die von Ketteler¹⁾ vorgeschlagene Dispersionsformel hat die Form:

$$n^2 - n_\infty^2 = \sum \frac{D' L^2 n^2}{\lambda^2 - \sqrt{-1 G L \lambda - n^2 L^2}},$$

wo $n (= a + b\sqrt{-1})$ das der Wellenlänge λ entsprechende Brechungsverhältniss und n_∞ dessen Grenzwert für $\lambda = \infty$ ist. D' als Maass der dispergirenden Kraft soll der Dichtigkeit proportional sein, L ist die innere Wellenlänge für das Maximum der Absorption und G eine Reibungsconstante. Da indess Ketteler²⁾ selbst gezeigt hat, dass die durch die Annahme $G = 0$ vereinfachte Formel:

$$n^2 - n_\infty^2 = \sum \frac{D' L^2 n^2}{\lambda^2 - n^2 L^2},$$

sich den bekannten Messungen Kundt's genügend scharf anschliesst, so habe ich mich zur Abkürzung der Rechnung auf diese einfachere Form beschränkt. Man kann ihr im vorliegenden Falle (vgl. l. c.) die für den numerischen Gebrauch geeignete Gestalt geben:

$$n^2 = n_\infty^2 + \frac{n_\infty^2}{4 n_\infty^2 L^2} (V \lambda^2 - \lambda_g'^2 - V \lambda^2 - \lambda_g''^2)^2$$

$$n^2 = \frac{n_\infty^2}{1 - B},$$

$$\lambda^2$$

1) Wied. Ann. III. p. 309. 1878. Anmerk. — Verhandl. des naturhist. Vereins für Rheinl.-Westfalen VI. p. 46).

2) Pogg. Ann. CLX. p. 466. 1877.

wo n das modificirte Brechungsverhältniss des Lösungsmittels und λ'_g , λ''_g die beiden Grenzwellenlängen des Absorptionsstreifens bedeuten.

Während ich in meiner Dissertation die Rechnungen auch für die vorläufigen Messungen mitgetheilt, so gebe ich sie hier nur für eine Reihe der Definitiven. Für die Constantenbestimmung haben die Brechungsexponenten der Strahlen K_α , Li, Sr_β und Rb gedient. In den folgenden Tabellen bedeuten λ die Wellenlängen, n die berechneten Brechungsexponenten, b die Absorptionscoëfficienten, n die

Tabelle IX.
Normal-Cyaninlösung.
(Tafel I. Fig. 8 a.)

n_1 von $K_\alpha = 1,36539$, von Li 1,37008,
von Sr_β 1,36976, von Rb = 1,37370.

	λ	Ber. $n(a)$	b	n
K_α	0,76009	1,36539	—	1,36322
Li	0,67052	1,37008	—	1,36486
H_α	0,65618	1,37184	—	1,36518
	0,63000	1,37950	—	1,36584
n''_g	0,62141	1,39645	0,0000	1,36604
	0,61127	1,38493	0,02420	1,36636
	0,60114	1,37345	0,02989	1,36657
n_m	0,59502	1,36651	0,03073	1,36686
Na	0,58890	1,35958	0,02988	1,36705
	0,57876	1,34810	0,02421	1,36740
n'_g	0,56863	1,33665	0,0000	1,36775
Ca	0,55342	1,35697	—	1,36833
Tl	0,53495	1,36162	—	1,36910
H_β	0,48696	1,36742	—	1,37159
Sr_β	0,46075	1,36976	—	1,37321
H_γ	0,43379	1,37237	—	1,37526
Rb	0,42020	1,37370	—	1,37645
K_β	0,40400	1,37549	—	1,37803

$n_\infty = 1,357517$ $B = 0,482418 \cdot 10^{-8}$
 $D = 0,003726$ $L = 0,00043531 \text{ mm}$

Tabelle X.
I. verd. Cyaninlösung.
(Tafel I. Fig. 8 b.)

n_1 von $K_\alpha = 1,36391$, von Li 1,36792,
von Sr_β 1,36963, von Rb = 1,37292.

	λ	Ber. $n(a)$	b	n
K_α	0,76009	1,36391	—	1,36244
Li	0,67052	1,36792	—	1,36393
H_α	0,65618	1,36964	—	1,36423
n''_g	0,63059	1,38821	0,0000	1,36481
	0,61943	1,37584	0,02090	1,36509
	0,61592	1,37195	0,02254	1,36519
n_m	0,60976	1,36501	0,02360	1,36534
	0,60360	1,35832	0,02254	1,36551
	0,60009	1,35444	0,02090	1,36561
n'_g	0,58890	1,34211	0,0000	1,36593
	0,57116	1,35936	—	1,36649
Ca	0,55342	1,36283	—	1,36710
Tl	0,53495	1,36422	—	1,36780
H_β	0,48606	1,36798	—	1,37006
Sr_β	0,46075	1,36963	—	1,37152
H_γ	0,43379	1,37173	—	1,37339
Rb	0,42020	1,37292	—	1,37447
K_β	0,40400	1,37447	—	1,37586

$n_\infty = 1,357253$ $B = 0,439615 \cdot 10^{-8}$
 $D = 0,002201$ $L = 0,00044659 \text{ mm}$

$$\frac{v_1}{v} = 1,35 \quad \frac{D'}{D} = 1,69$$

modificirten Brechungsexponenten des Lösungsmittels und Δ die Differenz zwischen Rechnung und Beobachtung. Zum Zwecke der graphischen Darstellung der Dispersionscurve sind für den Bereich der Absorption noch einige Wellenlängen mit dazu berechneten Brechungs- und Absorptionscoëfficienten eingeschoben.

Tab. XI. II. verd. Cyaninlösung.

Berechnet $n(\alpha)$		Δ	Berechnet $n(\alpha)$		Δ	
K $_{\alpha}$	1,36159	0	Ba $_{\delta}$	1,36734	0	$n_{\infty} = 1,355424$
Li	1,36446	0	H $_{\beta}$	1,36758	4	$D' = 0,001144$
n'' $_{\theta}$	1,38031	—	Sr $_{\delta}$	1,36929	0	$B = 0,457533 \cdot 10^{-8}$
n $_{m}$	1,36413	—	Rb	1,37253	0	$L = 0,00044793 \text{ mm}$
n' $_{\theta}$	1,34710	—	K $_{\beta}$	1,37406	—3	$\frac{v_{II}}{v_I} = 2,04; \frac{D'_I}{D'_{II}} = 1,92$

Tabelle XII.
III. verd. Cyaninlösung.

Berechnet $n(\alpha)$		Δ
K _{α}	1,36019	0
Li	1,36236	0
H _{α}	1,36371	—95
n'' _{θ}	1,36894	—
n _m	1,36212	—
n' _{θ}	1,35530	—
Ba _{δ}	1,36744	+ 3
H _{β}	1,36766	+ 2
Sr _{δ}	1,35918	0
Rb	1,37222	0
K _{β}	1,37368	— 3

$$n_{\infty} = 1,354693$$

$$D' = 0,0001923$$

$$B = 0,451317 \cdot 10^{-8}$$

$$L = 0,00047219 \text{ mm}$$

$$\frac{v_{III}}{v_{II}} = 3,06; \frac{D'_{II}}{D'_{III}} = 5,92$$

Tabelle XIII.
V. verd. Cyaninlösung.

Berechnet $n(a)$	Δ	
K $_{\alpha}$	1,35971	0
Li	1,36151	0
H $_{\alpha}$	1,36182	+ 1
Na	1,36358	—11
Ca	1,36478	—20
Tl	1,36551	—21
Ba $_{\beta}$	1,36583	—6
Ba $_{\gamma}$	1,36762	+ 7
H $_{\beta}$	1,36782	—2
Sr $_{\delta}$	1,36933	0
H $_{\gamma}$	1,37122	+ 2
Rb	1,37234	0
K $_{\beta}$	1,37380	+ 2

$$n_{\infty} = 1,354817 \quad B = 0,449368 \cdot 10^{-8}$$

$$D' = 0,0001046$$

$$L = 0,00058704 \text{ mm}$$

$$\lambda'_{\theta} = 0,00079217 \text{ mm} \quad \lambda''_{\theta} = 0,00080413 \text{ mm}$$

$$\frac{v_V}{v_{III}} = 6,33$$

$$\frac{D'_{III}}{D'_V} = 1,83$$

Die bei der V. verdünnten Cyaninlösung entstandenen Differenzen haben wohl darin ihren Grund, dass der Theorie entgegen der Absorptionsstreifen unendlich dünner Lösungen ($D' = 0$) nicht unendlich schmal wird, sondern vielmehr eine endliche Breite behält. Auch hätten zur Berechnung die von der Lösung wenig verschiedenen Exponenten des Lösungsmittels dienen können, wo man von vorn herein im Gange der Dispersionscurve keine Unstetigkeiten erwartet.

Aus Tabelle V ergibt sich für zwei Fuchsinlösungen

Tabelle XIV. VII. verdünnte Fuchsinlösung

Berechn.	$n(a)$	b	Δ
K_α	1,36177	—	0
K_γ	1,36336	—	+ 3
Li	1,36410	—	0
H $_\alpha$	1,36463	—	- 6
Na	1,36903	—	+ 84
n''_g	1,39069	0,0000	—
n_m	1,36661	0,02502	—
n'_g	1,34251	0,0000	—
Rb	1,37178	—	0
K_β	1,37363	—	0

$$\lambda''_g = 0,55321, \lambda_m = 0,53402,$$

$$\lambda'_g = 0,51848$$

$$n_\infty = 1,355179 \quad B = 0,484627 \cdot 10^{-8}$$

$$D' = 0,002451 \quad L = 0,00039069 \text{ mm}$$

Tabelle XV. VI. verdünnte Fuchsinlösung.

Berechn.	$n(a)$	b	Δ
K_α	1,36085	—	0
K_γ	1,36222	—	- 23
Li	1,36289	—	0
H $_\alpha$	1,36335	—	- 8
Na	1,36645	—	- 17
n''_g	1,38615	0,0000	—
n_m	1,36654	0,02029	—
n'_g	1,34700	0,0000	—
Rb	1,37192	—	0
K_β	1,37371	—	0

$$\lambda''_g = 0,53955, \lambda_m = 0,52426$$

$$\lambda'_g = 0,50897$$

$$n_\infty = 1,354590 \quad B = 0,485102 \cdot 10^{-8}$$

$$D' = 0,001617 \quad L = 0,00038359 \text{ mm}$$

$$\frac{v_{VII}}{v_{VI}} = 1,66 \quad \frac{D'_{VI}}{D'_{VII}} = 1,51$$

Für die Rechnung mit der vollständigeren Dispersionsformel ist folgendes Näherungsverfahren eingeschlagen worden. Wenn man G als von D' unabhängig betrachtet, so folgt aus der Relation:

$$\frac{\lambda''_g - \lambda'_g}{L} = \sqrt{G^2 + 4 D'^2}$$

1) Ketteler l. c. p. 50.

für den kleinstmöglichen Werth von G , dessen modificirender Einfluss in der vollständigen Formel untersucht werden kann:

$$G = \frac{\lambda_g'' - \lambda_g'}{\lambda_m} n_x.$$

Mit Hülfe der für eine unendlich dünne Cyaninlösung experimentell bestimmbaren $\lambda_g' = 0,5749$ und $\lambda_g'' = 0,6124^1$) wird sodann die Constante G berechnet, und D' so modificirt, dass sich die alte und neue Curve in einem Punkt schneiden. Wenn man nämlich in der Gleichung 39 (l. c. p. 49) den Absorptionscoefficienten $b = 0$ setzt, so entsteht:

$$n^2 = \frac{1}{2} \left(n_0^2 + \frac{\lambda^2}{L^2} \right) \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{a + \sqrt{a^2 + \beta^2}},$$

worin bedeuten:

$$a = \frac{1}{4} \left[\left(n_0^2 - \frac{\lambda^2}{L^2} \right)^2 - \left(G^2 + 4 D' \right) \frac{\lambda^2}{L^2} \right]$$

und:

$$\beta^2 = \frac{1}{4} G^2 \frac{\lambda^2}{L^2} \left(\frac{\lambda^2}{L^2} - n_0^2 - 2 D' \right)^2.$$

Da im Ausdrucke für β^2 das D' nur eine untergeordnete Rolle spielt, so wird der aus a gefundene Näherungswerth wohl genügen; es ist:

$$-D' \frac{\lambda^2}{L^2} = a - \frac{1}{4} \left[\left(n_0^2 - \frac{\lambda^2}{L^2} \right)^2 - G^2 \frac{\lambda^2}{L^2} \right].$$

Aus der Gleichung für n^2 erhält man unter der Annahme, dass der Brechungsexponent beispielsweise für den Strahl H_α richtig ist, den Werth für a wie folgt:

$$2 \left[n^2 - \frac{1}{2} \left(n_0^2 + \frac{\lambda^2}{L^2} \right) \right]^2 = a + \sqrt{a^2 + \beta^2}$$

$$A = a + \sqrt{a^2 + \beta^2}, a = \frac{A^2 - \beta^2}{2A}.$$

1) Für eine unendlich dünne alkoholische Anilinlösung ist $\lambda_g' = 0,5573$, $\lambda_g'' = 0,6100$.

Mit Hülfe dieser Gleichungen findet sich ein neues D , mit welchem die in folgender Tabelle zusammengestellten Rechnungen ausgeführt sind.

Tabelle XVI. Normalcyaninlösung.
(Tafel I. Figur 8 c.)

	λ	n (a)	b		λ	n (a)	b
Li	0,67052	1,36887	0,00223	Na	0,58890	1,35620	0,02863
H $_{\alpha}$	0,65618	1,37118	0,00479		0,57116	1,34543	0,02449
n' $_{\beta}$	0,63544	1,37497	0,01137	n' $_{\beta}$	0,54777	1,34010	0,01131
	0,61829	1,37302	0,02073	Tl	0,53495	1,34225	0,00547
	0,60114	1,36412	0,02756	H $_{\beta}$	0,48606	1,34892	0,00100
n $_m$	0,59160	1,35744	0,02810	Sr $_{\beta}$	0,46075	1,35100	

$$D' = 0,008\ 2780 \quad G = 0,086\ 346.$$

Die Resultate dieser Untersuchungen lassen sich folgendermassen kurz zusammenfassen:

1. Für die Brechungsexponenten der vom Absorptionsstreifen entfernten Linien ist die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie eine absolute; für die in der Nähe desselben sich ergebenden Differenzen kann der Grund nur in der angenäherten Rechnung gesucht werden.

2. Die Aenderung der Constanten D' ist für Lösungen mittlerer Concentration eine derselben proportionale.

3. Charakteristisch ist dagegen für alle die auffallend starke Verbreiterung der Linien in der Nähe des Absorptionsbandes.

In Bezug auf den letzten Punkt würden namentlich noch Mischungen absorbirender Medien eine nähere Untersuchung verdienen.

Interessant wäre es, wenn für die Nähe des Absorptionsstreifens einmal mit Sonnenlicht genaue Bestimmungen von Brechungsexponenten einiger Fraunhofer'schen Linien ausgeführt und aus den sich ergebenden Abweichungen zwischen Theorie und Erfahrung die Constanten entsprechend modificirt würden. Als absorbirendes Medium

würde sich am besten Cyanin dazu eignen, weil es einen Absorptionsstreifen von symmetrischer Gestalt besitzt, und bei ihm die anomale Dispersion am frühesten eintritt.

Ich erlaube mir schliesslich den Herren Prof. Dr. Clausius und Prof. Dr. Ketteler, unter deren wohlwollender Leitung ich diese Arbeit angefertigt, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Physik. Laboratorium der Univ. Bonn, Januar 1879.

IX. Untersuchungen über die Höhe der Atmosphäre und die Constitution gasförmiger Weltkörper; von A. Ritter in Aachen.

Fünfte Abtheilung.

§ 18. Verallgemeinerter Beweis des Satzes von der constanten Schwerpunkthöhe der verticalen Luftsäule.

In § 17 wurde der Satz gefunden, dass die den mechanischen Gleichgewichtsbedingungen entsprechende Schwerpunkthöhe einer verticalen Luftsäule unabhängig ist von der Art des Gleichgewichtszustandes. Bei der Ableitung dieses Satzes wurde jedoch in § 17 ein constanter Werth des Coëfficienten n vorausgesetzt, d. h. die Beweisführung wurde auf diejenigen speciellen Fälle des Gleichgewichtes beschränkt, welche einer der Höhenänderung proportionalen Temperaturänderung entsprachen. Dass der obige Satz auch für jede beliebige andere Art des Gleichgewichtszustandes seine Gültigkeit behält, davon kann man sich nachträglich durch die folgenden Betrachtungen überzeugen.

Nach Gleichung (168) hat die gesammte innere Wärme der Luftsäule, in Meterkilogrammen ausgedrückt, die Grösse:

$$(176) \quad U = \frac{c_v}{A} \int T dP.$$

In dieser Gleichung bedeutet dP einen unendlich kleinen Gewichtstheil der Luftsäule, und T die Temperatur desselben. Mit Bezugnahme auf die Figur des § 16 kann man sich demnach unter dP auch das Gewicht irgend einer von zwei benachbarten Platten eingeschlossenen horizontalen Luftschicht denken. Dann bedeutet $c_v T dP$ diejenige Wärmequantität, welche erforderlich sein würde, um bei unverändert bleibendem Volumen der betreffenden Abtheilung die Temperatur der darin befindlichen Luftmasse von Null bis T zu erhöhen. Indem man in obigem Ausdrucke die Grösse c_v mit der Grösse c_p vertauscht, erhält man diejenige Wärmequantität, welche erforderlich sein würde, um bei constantem Drucke die gleiche Temperaturerhöhung hervorzubringen.

Denkt man sich anfänglich die sämmtlichen beweglichen Scheidewände, nebst den (auf die Temperatur Null und das Volumen Null reducirten) zwischen denselben befindlichen Luftschichten, platt auf dem Boden liegend und hiernach jeder einzelnen Abtheilung bei constantem Drucke des auf ihr lastenden Luftgewichtes so viel Wärme zugeführt, bis sie die vorgeschriebene Temperatur und das vorgeschriebene Volumen erreicht hat, so überzeugt man sich leicht, dass das Arbeitsäquivalent der ganzen auf solche Weise zugeführten Wärmequantität den gesammten in der Luftsäule enthaltenen Arbeitsvorrath darstellt. Man erhält also für letztern die Gleichung:

$$(177) \quad \mathfrak{A} = \frac{c_p}{A} \int T dP.$$

Für das Verhältniss der obigen beiden Ausdrücke ergibt sich demnach der von dem Gesetze der Temperaturänderung vollkommen unabhängige Werth:

$$(178) \quad \frac{\mathfrak{A}}{U} = \frac{c_p}{c_v} = k = 1,41.$$

Die Differenz der beiden Grössen \mathfrak{A} und U ist diejenige Arbeit, welche zum Heben des Luftgewichtes P auf die Schwerpunkthöhe s erforderlich sein würde. Da nicht

nur das Verhältniss $\frac{\mathfrak{A}}{U}$, sondern, der Voraussetzung gemäss, auch die Grösse \mathfrak{A} selbst einen gegebenen constanten Werth hat, so folgt hieraus, dass die Grösse:

$$(179) \quad P_s = \mathfrak{A} - U = \left(\frac{k-1}{k} \right) \mathfrak{A} = \frac{\mathfrak{A}}{3,44}$$

ebenfalls vollkommen unabhängig ist von der Art des Gleichgewichtszustandes oder von dem Gesetze, nach welchem die Temperatur mit der Höhe sich ändert.

In solchen Fällen, wo es sich lediglich um die Bestimmung der drei Arbeitsgrössen \mathfrak{A} , U und P_s handelt, würde man sich daher die im indifferenten Gleichgewichte befindliche Luftsäule auch durch eine gleichwerthige Luftsäule von constanter Dichtigkeit ersetzt denken können. Für eine im indifferenten Gleichgewichte befindliche Luftsäule vom Gewichte $P = 10\,333$ kg ergab sich aus der Annahme einer Temperatur von Null Grad Celsius am Boden derselben der Werth $H = 27\,491,1$ m, und nach Gleichung (161) liegt der Schwerpunkt einer solchen Luftsäule in der Höhe $s = 6185,5$ m. Hiernach ergeben sich für die obigen drei Arbeitsgrössen die Werthe:

$$P_s = 64\,000\,000 \text{ mk}, \quad \mathfrak{A} = 220\,000\,000 \text{ mk}, \quad U = 156\,000\,000 \text{ mk}.$$

Bei einer Luftsäule von constanter Dichtigkeit würde diesen Arbeitswerthen die Höhe $H = 2s = 12\,371$ m entsprechen, und da (nach § 17) für diesen Fall $n = 29,27$ zu setzen ist, so ergibt sich für die Temperatur an der Basis derselben der Werth $T = 422,7$ (oder $+149,7^\circ \text{ C.}$). Eine solche Luftsäule von constanter Dichtigkeit würde im Zustande des labilen Gleichgewichtes sich befinden. Bei dem Uebergange in den indifferenten Gleichgewichtszustand würde die Höhe der ganzen Luftsäule von $12\,371$ m bis $27\,491,1$ m zunehmen, die Schwerpunkthöhe aber würde den Werth $s = 6185,5$ m unverändert beibehalten.

Auf analoge Weise würde man sich auch eine unter ihrer eigenen Gravitation im indifferenten Gleichgewichtszustande befindliche Gaskugel — in solchen Fällen,

wo dies zur Erleichterung der Untersuchungen rathsam erscheint — durch eine gleichartige Gaskugel von constanter Dichtigkeit ersetzt denken können, wie im folgenden näher erklärt werden soll.

§ 20. Verallgemeinerter Beweis des Satzes von dem constanten Verhältniss der innern Wärme zur Gravitationsarbeit.

Die mechanische Arbeit, welche erforderlich sein würde, um eine Masse m von der Erdoberfläche bis zu unendlicher Höhe emporzuheben, ist ebenso gross wie diejenige mechanische Arbeit, welche bei constant bleibender Schwerkraft zum Heben jener Masse auf eine dem Erdbahnmesser gleiche Höhe r erforderlich sein würde, und hat die Grösse:

$$(180) \quad \alpha = mgr.$$

Ebenso gross ist auch diejenige Arbeit, welche die Gravitationskraft ihrerseits verrichten würde, wenn die Masse m aus unendlicher Höhe bis zur Erdoberfläche herabsänke.

Hiernach erhält man unter Berücksichtigung des Umstandes, dass in einer aus homogenen concentrischen Schichten zusammengesetzten Kugel irgend ein im Abstände ϱ vom Mittelpunkte befindliches Massenelement nur von seiten der innerhalb der Kugelfläche vom Halbmesser ϱ befindlichen Masse eine Anziehung erleidet, für diejenige mechanische Arbeit, welche die Gravitationskraft bei dem Uebergange jener Kugel aus dem unendlich verdünnten in den gegebenen gegenwärtigen Zustand verrichtet haben würde (oder für das Potential der Kugel bezogen auf die eigene Masse derselben), die Gleichung:

$$(181) \quad \mathfrak{A} = \int dM \cdot g \cdot \varrho,$$

in welcher g die Gravitationsbeschleunigung im Abstände ϱ vom Mittelpunkte bei dem gegebenen Endzustande der ganzen Kugelmasse bedeutet. Mit Benutzung des in Gleichung (85) für das Massenelement angegebenen Aus-

druckes kann man dieser Gleichung auch die folgende Form geben:

$$(182) \quad \mathfrak{A} = 4\pi \int_0^r \theta g \varrho^3 d\varrho.$$

Mit dem gegebenen Dichtigkeitsgesetze $\theta = f(\varrho)$ ist zugleich das Gesetz gegeben, nach welchem die Grösse g als Function von ϱ im Innern der Kugel sich ändert; ebenso auch das Druckänderungsgesetz, für welches letztere die der Gleichung (5) analog gebildete Differentialgleichung gilt:

$$(183) \quad dp = -\theta g d\varrho,$$

und nach Substitution des hieraus für das Produkt θg zu entnehmenden Werthes erhält man die Gleichung:

$$(184) \quad \mathfrak{A} = -4\pi \int \varrho^3 dp.$$

Indem man diese Gleichung partiell integrirt, gelangt man (unter Berücksichtigung des Umstandes, dass an der Oberfläche $p = 0$, und im Mittelpunkte $\varrho = 0$ ist) zu den folgenden Gleichungen:

$$(185) \quad \mathfrak{A} = -4\pi \left\{ [\varrho^3 p]_{\varrho=0}^{\varrho=r} - 3 \int_0^r p \varrho^2 d\varrho \right\},$$

$$(186) \quad \mathfrak{A} = 12\pi \int_0^r p \varrho^2 d\varrho.$$

Wie auch immer das gegebene Dichtigkeitsgesetz $\theta = f(\varrho)$ beschaffen sein möge: immer kann man sich eine im Gleichgewichtszustande befindliche Gaskugel denken, deren Masse genau nach demselben Gesetze in dem Kugelraume vertheilt ist. Denn in jeder von den einzelnen concentrischen Schichten kann man sich bei dem daselbst gegebenen Drucke durch Zuführung der entsprechenden Wärmequantität jeden beliebigen vorgeschriebenen Dichtigkeitsgrad hervorgebracht denken. Die in Meterkilogrammen ausgedrückte innere Wärme, welche die oben untersuchte Kugel als Gaskugel besitzen würde, kann man (wie im vorigen Paragraphen) berechnen aus der Gleichung:

$$(187) \quad U = \frac{c_v}{A} \int dM g T = \frac{4\pi c_v}{A} \int_0^r \theta g T \varrho^3 d\varrho,$$

in welcher T die absolute Temperatur im Abstände ϱ vom Mittelpunkte bedeutet. Nach dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze kann hierin $\Theta g T = \frac{p}{R}$ gesetzt werden; folglich ist:

$$(188) \quad U = \frac{4\pi c_v}{AR} \int_0^r p \varrho^2 d\varrho,$$

und da nach der mechanischen Wärmetheorie:

$$AR = c_p - c_v = (k - 1) c_v$$

ist, so kann man dieser Gleichung auch die folgende Form geben:

$$(189) \quad U = \frac{4\pi}{k-1} \int_0^r p \varrho^2 d\varrho.$$

Mit Benutzung der Gleichung (186) erhält man hiernach für das Verhältniss der beiden Arbeitsgrössen \mathfrak{A} und U die Gleichung:

$$(190) \quad \frac{\mathfrak{A}}{U} = 3(k-1) = 1,23, \text{ oder } \frac{U}{\mathfrak{A}} = 0,813.$$

Diese Gleichung zeigt, dass der am Schlusse des § 10 gefundene Satz, nach welchem die innere Wärme stets 81,3 Proc. von der gesammten durch die Gravitationsarbeit erzeugten Wärme beträgt, nicht nur für den indifferenten, sondern auch für jeden beliebigen andern Gleichgewichtszustand gilt.

Das Potential einer beliebigen, aus homogenen concentrischen Schichten zusammengesetzten Kugel bezogen auf die eigene Masse ist stets 1,23 mal so gross als das Arbeitsäquivalent der innern Wärme, welche jene Masse als Gaskugel besitzen würde.

Hieraus folgt, dass bei dem Uebergange der Gaskugel aus einem Gleichgewichtszustande in einen andern die Gravitationskraft nur dann Arbeit verrichten kann, wenn zugleich eine Wärmeabgabe nach aussen hin stattfindet. Denn ohne eine solche Wärmeabgabe müsste nach den Principien der mechanischen Wärmetheorie die innere

Wärme der Gaskugel genau um das Wärmeäquivalent der Gravitationsarbeit zunehmen, wobei das Verhältniss der beiden Grössen \mathfrak{A} und U eine Aenderung erleiden würde. Dem in § 17 gefundenen Satze kann man daher für den vorliegenden Fall die folgende Form geben:

Bei dem Uebergange der Gaskugel aus einem beliebigen Zustande des labilen (oder auch des stabilen) Gleichgewichts in den Zustand des indifferenten Gleichgewichts wird von der Gravitationskraft keine Arbeit verrichtet, wenn während des Ueberganges weder Wärmeabgabe noch Wärmeaufnahme stattfindet.

§ 21. Gleichwerthige isentropische, isoplethische und isothermische Gaskugeln.

Für das auf die eigene Masse bezogene Potential der im indifferenten Gleichgewichtszustande befindlichen Gaskugel (welche auch als Gaskugel von überall gleich grosser Entropie oder als isentropische Gaskugel aufgefasst werden kann) wurde in § 13 die Gleichung gefunden:

$$(191) \quad \mathfrak{A} = 1,2 \, N P r.$$

Für die Gaskugel von constanter Dichtigkeit, oder die isoplethische Gaskugel, würde man die auf analoge Weise zu deutende Gleichung erhalten:

$$(192) \quad \mathfrak{A} = 0,6 \, N_1 P r_1.$$

Indem man diese beiden Ausdrücke einander gleich setzt und zugleich berücksichtigt, dass bei der hier vorausgesetzten Gleichheit der beiden Massen das Verhältniss $\frac{N_1}{N}$ gleich $\frac{r^3}{r_1^3}$ zu setzen ist, gelangt man zu dem folgenden Satze:

Der Halbmesser einer Gaskugel von constanter Dichtigkeit ist halb so gross als der Halbmesser der gleichwerthigen Gaskugel von constanter Entropie.

Bei der Gaskugel von constanter Dichtigkeit hat der Druck im Mittelpunkte die Grösse:

$$(193) \quad p_1 = \frac{N_1 g \Theta_1 r_1}{2},$$

und da nach dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze $\frac{p_1}{\Theta_1 g} = RT_1$ gesetzt werden kann, so ergibt sich für die Temperatur im Mittelpunkte der Werth:

$$(194) \quad T_1 = \frac{N_1 r_1}{2R}.$$

Bei der Gaskugel von constanter Entropie hat (nach Gleichung (89)) die Mittelpunktstemperatur die Grösse:

$$(195) \quad T_0 = \frac{ANar}{c_p}.$$

Indem man die vorhergehende Gleichung durch diese letztere dividirt und zugleich berücksichtigt, dass nach dem oben gefundenen Satze $N_1 r_1$ gleich $2Nr$ zu setzen ist, erhält man für das Verhältniss der beiden Mittelpunktstemperaturen den Werth:

$$(196) \quad \frac{T_1}{T_0} = \frac{c_p}{AR\alpha} = \frac{k}{(k-1)\alpha} = 1,433.$$

Die Dichtigkeit im Mittelpunkte der Gaskugel von constanter Entropie ist 23 mal so gross als die mittlere Dichtigkeit (§ 12), also nach dem oben gefundenen Satze $\frac{23}{8}$ mal so gross als bei der gleichwerthigen Gaskugel von constanter Dichtigkeit. Da die Drucke sich verhalten wie die Producte aus den Dichtigkeiten in die absoluten Temperaturen, so folgt hieraus, dass der Druck im Mittelpunkte bei letzterer halb so gross ist als bei ersterer.

Der Gleichgewichtszustand der Gaskugel von constanter Dichtigkeit ist ein labiler Gleichgewichtszustand. Bei dem ohne Wärmeabgabe erfolgenden Uebergange in den Zustand des indifferenten Gleichgewichts würde das Volumen auf das Achtfache wachsen, und im Mittelpunkte würde hierbei der Druck auf das Doppelte zunehmen, die Temperatur im Verhältniss 1,433:1

abnehmen, die Dichtigkeit im Verhältniss 8:23 zunehmen.

Wenn die Gaskugel von constanter Entropie eine solche Zustandsänderung erleidet, bei welcher die Entropie dem Raume nach constant bleibt, so beschreibt jeder Punkt ihrer Zustandslinie in der Temperaturfläche eine kosmogonische Linie (§ 9). Denkt man sich in jeder einzelnen Entwicklungsphase diese isentropische Gaskugel ersetzt durch die gleichwerthige Gaskugel von überall gleich grosser Dichtigkeit, so erkennt man, dass jene Zustandsänderung auch als Bewegung einer geraden Linie aufgefasst werden kann, nämlich als Bewegung derjenigen Isoplere, welche die Zustandslinie der gleichwerthigen Gaskugel von überall gleich grosser Dichtigkeit darstellt. Diese Zustandslinie behält während der Bewegung ihre geradlinige Form; doch findet längs ihrer ganzen Ausdehnung gleichzeitig eine Längenänderung statt, insofern jeder Punkt dieser Isoplere gleichfalls eine kosmogonische Linie in der Temperaturfläche beschreibt.

Die Zustandsänderung der isentropischen Gaskugel kann auch aufgefasst werden als steigende oder sinkende Bewegung derjenigen Isotherme, welche die Zustandslinie der gleichwerthigen Gaskugel von überall gleicher Temperatur darstellen würde. Das Arbeitsäquivalent der innern Wärme einer isothermischen Gaskugel von der Temperatur T hat (nach Gleichung (187)) die Grösse:

$$(197) \quad U = \frac{c_v PT}{A},$$

und das Potential derselben, bezogen auf die eigene Masse, hat (nach Gleichung (190)) die Grösse:

$$(198) \quad \mathfrak{A} = \frac{1,23 \cdot c_v PT}{A}.$$

Indem man diesen Werth dem in Gleichung (191) für die isentropische Gaskugel gefundenen Ausdrucke gleichsetzt, erhält man für die Temperatur der gleichwerthigen iso-

thermischen Gaskugel, oder die mittlere Temperatur der isentropischen Gaskugel, den Werth:

$$(199) \quad T = \frac{1,2 \cdot ANr}{1,23 \cdot c_v}.$$

Nach Gleichung (195) hat also das der Verhältniss der beiden Mittelpunktstemperaturen die Grösse:

$$(200) \quad \frac{T}{T_0} = \frac{1,2 \cdot k}{1,23 \cdot \alpha} = 0,573.$$

Während der Zustandsänderung der isentropischen Gaskugel bewegt sich die Zustandslinie der gleichwerthigen isothermischen Gaskugel mit Beibehaltung ihrer isothermischen Form auf solche Weise, dass jeder Punkt derselben eine kosmogonische Linie beschreibt.

Nach den Gleichungen (196) und (200) hat das Verhältniss der beiden Temperaturen T_1 und T die Grösse:

$$(201) \quad \frac{T_1}{T} = \frac{1,483}{0,573} = 2,5,$$

und da die Temperatur der isothermischen Gaskugel auch als mittlere Temperatur der gleichwerthigen isoplerischen Gaskugel aufgefasst werden kann, so ergibt sich hieraus der folgende Satz:

Die Mittelpunktstemperatur der Gaskugel von constanter Dichtigkeit ist 2,5 mal so gross als ihre mittlere Temperatur.

§ 22. Gaskugel von der Grösse und Dichtigkeit der Erdmasse.

Mittelst des in § 20 gefundenen Satzes kann man aus dem gegebenen Dichtigkeitsgesetze eines beliebigen (aus homogenen concentrischen Schichten zusammengesetzten) kugelförmigen Weltkörpers diejenige innere Wärme berechnen, welche eine hinsichtlich der Grösse und Massenvertheilung mit diesem Weltkörper genau übereinstimmende Gaskugel besitzen würde.

Das Gesetz, nach welchem im Innern der Erde die Dichtigkeit $\Theta = f\left(\frac{\rho}{r}\right) = f(x)$ mit dem Abstände vom Mittelpunkte sich ändert, kann nach der von Laplace aufgestellten Hypothese¹⁾ annäherungsweise dargestellt werden durch die empirische Gleichung:

$$(202) \quad \frac{\Theta}{\Theta_0} = \frac{\sin(ax)}{ax},$$

in welcher Θ_0 die Dichtigkeit im Mittelpunkte, und a eine noch näher zu bestimmende Constante bedeutet. Der Werth dieser Constanten wird bedingt durch die Annahmen, welche in Bezug auf die Dichtigkeit an der Oberfläche gemacht werden. Der Werth $a = \pi$ würde der Annahme entsprechen, dass die Dichtigkeit vom Mittelpunkte nach der Oberfläche bis auf Null abnimmt. Da in Wirklichkeit die Dichtigkeit in der Nähe der Oberfläche durchschnittlich etwa halb so gross ist als die mittlere Dichtigkeit, welche wie früher mit Θ_1 bezeichnet werden soll, so hat man die Constante a zu berechnen aus der Gleichung:

$$(203) \quad \frac{\frac{1}{2}\Theta_1}{\Theta_0} = \frac{\sin a}{a},$$

indem man darin für Θ_0 den der obigen Annahme entsprechenden Werth substituirt, welcher auf folgende Weise ermittelt werden kann.

Nach der in § 12 angewendeten Bezeichnungsweise ist die Masse der Erde zu berechnen aus den Gleichungen:

$$(204) \quad dM = 4\pi\rho^2 d\rho \Theta_0 \frac{\sin(ax)}{ax},$$

$$(205) \quad M = \frac{4\pi r^3 \Theta_0}{a} \int_0^x (\sin ax) dx,$$

$$(206) \quad M = \frac{4\pi r^3 \Theta_0}{a^3} (\sin ax - ax \cos ax),$$

1) Vgl. W. Thomson und P. G. Tait: Handbuch der theoretischen Physik. Uebersetzt von Dr. H. Helmholtz und G. Wertheim I. § 824.

$$(207) \quad E = \frac{4\pi r^3 \Theta_0}{a^3} (\sin a - a \cos a),$$

$$(208) \quad E = \frac{4\pi r^3 \Theta_1}{3}.$$

Durch Gleichsetzung der letzteren beiden Ausdrücke erhält man für Θ_0 den Werth:

$$(209) \quad \Theta_0 = \frac{a^3 \Theta_1}{3(\sin a - a \cos a)},$$

und nach Substitution desselben kann man der Gleichung 203) nunmehr die folgende Form geben:

$$(210) \quad \frac{1}{a^2} - \frac{1}{a \operatorname{tg} a} = \frac{2}{3}, \text{ oder:}$$

$$(211) \quad a = 2,461.$$

Hiernach erhält man [aus Gleichung (203) oder (209)] für die Dichtigkeit im Mittelpunkte den Werth:

$$(212) \quad \Theta_0 = 3,91 \cdot \Theta_1.$$

Aus den Gleichungen (206) und (208) ergibt sich für die § 12 mit v bezeichnete Verhältnisszahl $\frac{g}{g}$ der Werth:

$$(213) \quad \frac{g}{g} = \frac{M}{Ex^2} = \frac{3\Theta_0(\sin ax - ax \cos ax)}{\Theta_1 a^3 x^2},$$

wofür nach Gleichung (202) auch der folgende Ausdruck gesetzt werden kann:

$$(214) \quad \frac{g}{g} = -\frac{3}{\Theta_1 a^2} \cdot \frac{d\Theta}{dx}.$$

Wenn mit δ die Dichtigkeit an der Oberfläche bezeichnet wird, so ist [nach Gleichung (183)] der Druck im Abstände $\varrho = rx$ vom Mittelpunkte zu berechnen aus der Gleichung:

$$(215) \quad \int_0^p dp = \frac{3gr}{\Theta_1 a^2} \int_\delta^\Theta \Theta d\Theta, \text{ oder:}$$

$$(216) \quad p = \frac{3gr}{2\Theta_1 a^2} (\Theta^2 - \delta^2).$$

Da die mittlere Dichtigkeit der Erde ungefähr 5,6 mal so gross ist als die des Wassers, so kann man der letztern Gleichung nach Substitution der Werthe $r = 6\,370\,000$ m und $a = 2,461$ auch die folgende Form geben:

$$(217) \quad p = 281,6 [(\Theta g)^2 - (\delta g)^2].$$

Den obigen Annahmen entsprechen die Werthe $\delta g = 2800$ kg und $\Theta_0 g = 10\,950$ kg. Der Druck im Mittelpunkte hat also die Grösse:

$$(218) \quad p_0 = 31\,560\,000\,000 \text{ kg.}$$

Aus den Gleichungen (186) und (217) findet man für das Potential der Erde bezogen auf die eigene Masse den Ausdruck:

$$(219) \quad \mathfrak{A} = 0,658 \cdot Pr = 4\,191\,500 \cdot P,$$

in welchem P das in Kilogrammen ausgedrückte Gewicht der Erdmasse bedeutet. Hiernach ergibt sich für das Arbeitsäquivalent der innern Wärme, welche eine hinsichtlich der Grösse und Massenvertheilung mit der Erde genau übereinstimmende ideale Gaskugel enthalten würde, aus Gleichung (190) der Werth:

$$(220) \quad U = \frac{\mathfrak{A}}{1,23} = 3\,408\,000 \cdot P.$$

Die in einem Massenkilogramme derselben durchschnittlich enthaltene innere Wärme hat also die Grösse:

$$(221) \quad w_1 = \frac{AU}{P} = 8040 \text{ Wärmeeinheiten.}$$

Für eine beliebige im Abstände $\rho = rx$ vom Mittelpunkte befindliche Stelle würde nach der mechanischen Wärmetheorie die in einem Massenkilogramme daselbst enthaltene innere Wärme zu berechnen sein aus der Gleichung:

$$(222) \quad w = c_v T = \frac{ART}{k-1} = \frac{Ap}{(k-1)\Theta g}.$$

Mit Benutzung der oben für die Grössen p_0 und $\Theta_0 g$ gefundenen Werthe erhält man hieraus für die innere Wärme

des im Mittelpunkte befindlichen Massenkilogrammes den Werth:

$$(223) \quad w_0 = \frac{A p_0}{(k-1) \Theta_0 g} = 17\,417 \text{ Wärmeeinheiten.}$$

Dem Werthe $x = 0,9$ entsprechen nach den oben aufgefundenen Gleichungen die Werthe $\frac{\Theta}{\Theta_0} = 0,3615$ (oder $\Theta g = 3960 \text{ kg}$) und $p = 2\,205\,000\,000 \text{ kg}$. Hiernach erhält man aus Gleichung (222) für ein im Abstände $\rho = 0,9 \cdot r$ vom Mittelpunkte befindliches Massenkilogramm den Werth $w = 3200$ Wärmeeinheiten. Wenn also die spezifische Wärme des Gases z. B. so gross wäre wie die der atmosphärischen Luft, so würde für die Temperatur in der Tiefe $\frac{r}{10} = 637\,000 \text{ m}$ unter der Oberfläche der Werth $T = 19\,000^\circ$ und für die Mittelpunktstemperatur der Werth $T_0 = 103\,400^\circ$ sich ergeben.

§ 23. Zustandsänderung der Erde.

Hinsichtlich des Druckes p und der Dichtigkeit Θ würde nach den im vorigen Paragraphen gemachten Voraussetzungen zwischen der Erdkugel und der gleichwerthigen idealen Gaskugel in allen Punkten eine vollkommene Uebereinstimmung stattfinden. Was dagegen das Gesetz betrifft, nach welchem die Grössen w und T im Innern der Kugel sich ändern, so lässt sich eine solche Uebereinstimmung keineswegs nachweisen. Es ist vielmehr mit Sicherheit zu erwarten, dass hinsichtlich dieses letztern Punktes beträchtliche Abweichungen sich ergeben werden, sobald die (bis jetzt noch so gut wie ganz unbekannte) Temperaturfläche der „Lava“ (oder des Stoffes, aus welchem die innere Erdmasse besteht) genügend erforscht sein wird.

Denn wenn auch sich herausstellen sollte, dass z. B. den im vorigen Paragraphen für die Tiefe $\frac{r}{10}$ unter der Oberfläche gefundenen Werthen $\Theta g = 3960 \text{ kg}$ und $p = 2\,205\,000\,000 \text{ kg}$ in der Temperaturfläche der Lava ein Zustandspunkt entspricht, welcher bereits jenseits des

sogenannten „kritischen Punktes“ liegt (dass also bis zum Abstände $\varrho = 0,9 \cdot r$ die ganze innere Masse im gasförmigen Aggregatzustande sich befindet), so dürfte hieraus immer noch nicht gefolgert werden, dass das Temperaturänderungsgesetz im Innern dieser Gasmasse mit dem für die ideale Gaskugel gefundenen übereinstimmen müsste, insofern für letztere das Temperaturgesetz aus der Annahme constanter Werthe der beiden Coëfficienten R und k abgeleitet wurde, also aus einer Voraussetzung, welche für wirklich existirende Gase selbst im günstigsten Falle nur innerhalb sehr enger Grenzen als gültig betrachtet werden dürfte.

Wenn schon in Betreff des augenblicklichen Zustandes jener beiden Massen ein Mangel an Uebereinstimmung als wahrscheinlich zugegeben werden muss, so wird man hinsichtlich der Zustandsänderung vielleicht noch weniger berechtigt sein, eine solche Uebereinstimmung voraussetzen.

In § 8 wurde gezeigt, dass die Begriffe „Abkühlung“ und „Wärmeverlust“ keineswegs immer gleichbedeutend sind, insofern bei einer idealen Gaskugel der Wärmeverlust mit einer Temperaturzunahme verbunden sein würde. Wenn der Halbmesser der im vorigen Paragraphen untersuchten Gaskugel infolge einer Wärmeentziehung z. B. auf die Hälfte abnähme, so würde die Temperatur in der Tiefe $\frac{r}{10}$ unter der Oberfläche von $19\,000^\circ$ bis auf $38\,000^\circ$ und die Mittelpunktstemperatur von $103\,400^\circ$ bis auf $206\,800^\circ$ zunehmen. Für eine wirklich existirende (d. h. unvollkommene) Gaskugel würden ohne Zweifel andere numerische Resultate sich ergeben. Dass aber die mittlere Temperatur der unvollkommenen Gaskugel infolge des Wärmeverlustes ebenfalls zunehmen könnte, darf durchaus nicht für unmöglich erklärt werden.

Wenn also die Erde im wesentlichen wie eine unvollkommene Gaskugel sich verhielte, so wäre es immerhin denkbar, dass auch bei der Erde (sofern dieselbe durch

Ausstrahlung mehr Wärme verliert, als ihr von der Sonne zugestrahlt wird) infolge dieses Wärmeverlustes eine Temperaturzunahme stattfinden könnte. Dass dieses wirklich der Fall sei, darf aus den Untersuchungen des vorigen Paragraphen allerdings nicht unmittelbar gefolgert werden; aber ebensowenig kann man behaupten, dass irgend welche Thatsachen vorlägen, aus denen das Gegentheil geschlossen werden könnte.

Eine glühende eiserne Kugel von der Grösse einer gewöhnlichen Kanonenkugel wird infolge der Wärme-Ausstrahlung gegen die kältere Umgebung unzweifelhaft eine Abkühlung erleiden. Dass aber eine eiserne Kugel von der Grösse der Erde oder der Sonne ebenfalls sich abkühlen müsste, wenn ihr Wärme entzogen wird, ist keineswegs als erwiesen zu betrachten.

Die obigen Untersuchungen scheinen daher den Schluss zu rechtfertigen, dass die (auf einer Verwechslung der Begriffe „Abkühlung“ und „Wärmeverlust“ beruhenden) bisher gemachten Versuche: die sogenannte Abkühlungsdauer der Erde oder der Sonne zu berechnen, als verfrüht und gegenstandslos bezeichnet werden müssen, solange die Vorfrage nicht erledigt ist: „ob“ überhaupt eine Abkühlung stattfindet oder stattgefunden hat.

Sechste Abtheilung.

§ 24. Pulsirende isoplethische Gaskugel.

Bei einer im Gleichgewichtszustande befindlichen Gaskugel sind es zwei verschiedene Bewegungsursachen, deren Wirkungen einander compensiren: nämlich die Gravitationskraft, welche, für sich allein wirkend, eine Contraction, und die innere Wärme, welche, für sich allein wirkend, eine Expansion hervorbringen würde. Mit zunehmender Verdichtung wächst die Intensität der Gravitation, und als Maass dieser Intensität kann der dem erreichten Dichtigkeitsgrade entsprechende Potentialwerth gelten, welcher

unabhängig von jeder Hypothese aus dem gegebenen Dichtigkeitsgesetze berechnet werden kann.

Jedem gegebenen Dichtigkeitsgesetze entspricht eine bestimmte Quantität von innerer Wärme, welche erforderlich ist, um der Gravitationskraft bei diesem Zustande das Gleichgewicht zu halten. Für das Arbeitsäquivalent dieser Wärmequantität ergab sich in § 20 aus der Hypothese des idealen Gaszustandes der jenem Potentiale proportionale Werth:

$$(224) \quad U = \frac{\mathfrak{M}}{3(k-1)}.$$

Wenn die wirklich vorhandene innere Wärme grösser ist als die zur Erhaltung des Gleichgewichtes erforderliche Wärmequantität, so wird infolge des Ueberwiegens der ausdehnenden Kraft der Wärme eine Expansion eintreten müssen. Die Art und Weise dieser Expansion wird abhängen von dem Gesetze, nach welchem die überschüssige Wärme im Innern der Masse vertheilt war.

Es soll vorausgesetzt werden, dass die Gaskugel anfangs eine isoplethische war, d. h. dass die Dichtigkeit im Innern derselben überall gleich gross war. Es soll ferner eine solche Vertheilung jener überschüssigen Wärme vorausgesetzt werden, dass alle Massentheilchen in gleichem Verhältniss sich ausdehnen. In diesem Falle wird der Zustand der Gaskugel auch während der Expansion ein isoplethischer bleiben, insofern die Dichtigkeiten sämmtlicher Massentheilchen um gleiche Grössen abnehmen. Da der Uebergang von Ruhe in Bewegung stets mit Beschleunigung verbunden ist, so wird die Expansion anfangs eine beschleunigte sein.

Während der Expansion wird die innere Wärme allmählich abnehmen, und in dem Augenblicke, wo dieselbe diejenige Grösse erreicht, welche für den augenblicklichen Zustand der Gaskugel den Bedingungen des Gleichgewichtes entsprechen würde, erreicht die Geschwindigkeit der Expansion ihr Maximum. Nach dem Gesetze der Trägheit wird vermöge der erlangten Expansionsgeschwindigkeit die

Gaskugel über diesen Zustand hinaus ihre Ausdehnung noch weiter fortsetzen, und diese fernere Ausdehnung wird mit allmählich abnehmender Geschwindigkeit erfolgen. In dem Augenblicke, wo die Expansion beendigt ist, wird die innere Wärme, welche anfangs zu gross war, nunmehr zu klein geworden sein, um der Gravitationskraft das Gleichgewicht zu halten. Infolge dessen beginnt das Volumen wieder abzunehmen, und dieses Zusammenschrumpfen wird anfangs mit Beschleunigung, später mit Verzögerung erfolgen. In dem Augenblicke, wo das Zusammenschrumpfen aufhört, wird wiederum ein Ueberschuss von innerer Wärme vorhanden sein, und infolge dessen eine neue Expansion beginnen.

Die Gaskugel wird daher unter den hier vorausgesetzten Umständen eine Art von pulsirender Bewegung ausführen, bei welcher die Expansionen und die Contractionen in rhythmischem Wechsel aufeinander folgen. Während dieses periodisch wechselnden Anschwellens und Wiederezusammenschrumpfens der ganzen Gaskugel wird jedes einzelne Massentheilchen derselben bei abwechselnd zunehmendem und abnehmendem Volumen in radialer Richtung hin und her schwingen. Unter Voraussetzung einer unendlich kleinen Schwingungsamplitude lässt sich die Dauer einer solchen Schwingung auf folgende Weise ermitteln.

§ 25. Berechnung der Pulsationsdauer.

Als Anfangszustand der pulsirenden Gaskugel soll derjenige Zustand betrachtet werden, bei welchem die innere Wärme gerade ausreichte, um der Gravitationskraft das Gleichgewicht zu halten; also derjenige Zustand, welcher als Ruhezustand fortgedauert haben würde, wenn alle Massentheilchen die Anfangsgeschwindigkeit Null gehabt hätten. Die Grösse, welche der Halbmesser der Kugel in diesem Zeitpunkte hatte, soll mit r bezeichnet werden.

Es soll ferner angenommen werden, dass während des nun folgenden Zeitraumes t jedes Massentheilchen vermöge

einer gewissen, demselben ertheilten radialen Anfangsgeschwindigkeit eine unendlich kleine Bewegung in der Richtung nach dem Mittelpunkte hin ausgeführt hatte, und dass die Grössen dieser radialen Verschiebungen den ursprünglichen Abständen der Massentheilchen vom Mittelpunkte proportional waren. Wenn also mit σ die Verschiebung eines an der Oberfläche befindlichen Massentheilchens bezeichnet wird, und mit ξ die Verschiebung eines Massenelementes dM , welches ursprünglich im Abstände ϱ_0 vom Mittelpunkte sich befand, so hat die Verhältnisszahl:

$$(225) \quad \omega = \frac{\sigma}{r} = \frac{\xi}{\varrho_0}$$

einen für alle Massentheilchen gemeinsamen Werth. Während der Halbmesser der ganzen Kugel von r bis $r - \sigma$ abnimmt, wird der Abstand des Massenelementes dM vom Mittelpunkte abnehmen von der Grösse ϱ_0 bis auf die Grösse:

$$(226) \quad \varrho = \varrho_0 (1 - \omega).$$

Wenn das Massenelement in Form einer radialen Säule gedacht wird vom Querschnitte „Eins“ und der unendlich kleinen Höhe:

$$227) \quad d\varrho = d\varrho_0 (1 - \omega),$$

so ergibt sich für die radial nach innen gerichtete Beschleunigung desselben die Gleichung:

$$(228) \quad \frac{d^2 \xi}{dt^2} = g + \frac{dp}{dM},$$

in welcher g die Gravitationsbeschleunigung und dp die der Abstandszunahme $d\varrho$ entsprechende Druckzunahme bedeutet für diejenige Stelle, an welcher das Massenelement in diesem Augenblicke sich befindet. Nach dem Gravitationsgesetze ist hierin:

$$(229) \quad g = g_0 \frac{\varrho_0^2}{\varrho^2} = g_0 (1 - \omega)^{-2}$$

zu setzen, wenn mit dem Index „Null“ allgemein die Anfangswerthe der betreffenden veränderlichen Grössen gekennzeichnet werden.

Für das Massenelement dM ist nach der oben in Bezug auf die Form desselben gemachten Voraussetzung der Ausdruck:

$$(230) \quad dM = \Theta d\rho$$

zu substituieren, und da die Dichtigkeiten umgekehrt wie die dritten Potenzen der linearen Dimensionen sich verhalten, so ist hierin:

$$(231) \quad \Theta = \Theta_0 (1 - \omega)^{-3}$$

zu setzen. Nach Gleichung (227) kann man daher dem obigen Ausdrucke für das Massenelement auch die folgende Form geben:

$$(232) \quad dM = \Theta_0 d\rho_0 (1 - \omega)^{-2}.$$

Es soll vorausgesetzt werden, dass während der pulsirenden Bewegung weder Wärmeaufnahme noch Wärmeabgabe stattfindet. Die mit der Verschiebung nach dem Mittelpunkte hin verbundene Compression des Massentheilchens darf daher bei der hier vorausgesetzten unendlich kleinen Geschwindigkeit der Bewegung als eine adiabatische Zustandsänderung betrachtet werden. Hiernach ergibt sich aus dem Poisson'schen Gesetze, nach welchem die Drucke wie die k -ten Potenzen der Dichtigkeiten sich verhalten, die Gleichung:

$$(233) \quad p = p_0 \left(\frac{\Theta}{\Theta_0} \right)^k = p_0 (1 - \omega)^{-3k}.$$

Da die Grösse ω nur von der Zeit, nicht aber von der Grösse ρ abhängt, so ist:

$$(234) \quad dp = dp_0 (1 - \omega)^{-3k}$$

zu setzen. Hierin kann die Grösse dp_0 nach der anfänglichen Massenvertheilung berechnet werden aus der Gleichung:

$$(235) \quad dp_0 = - \Theta_0 g_0 d\rho_0,$$

und nach Substitution dieses Ausdruckes erhält man die Gleichung:

$$(236) \quad dp = - \Theta_0 g_0 d\rho_0 (1 - \omega)^{-3k}.$$

Wenn man nunmehr die in den Gleichungen (229), (232) und (236) resp. für die Grössen g , dM und dp ge-

fundenen Ausdrücke in Gleichung (228) einsetzt, so nimmt dieselbe die folgende Form an:

$$(237) \quad \frac{d^2 \xi}{dt^2} = g_0 \{ (1 - \omega)^{-2} - (1 - \omega)^{2-3k} \},$$

und da die Grösse ω unendlich klein vorausgesetzt wurde, so kann man, unter Vernachlässigung der höheren Potenzen dieser Grösse, statt dessen auch setzen:

$$(238) \quad \frac{d^2 \xi}{dt^2} = - (3k - 4) g_0 \omega.$$

In einer Kugel von constanter Dichtigkeit wächst die Gravitationskraft proportional mit dem Abstände vom Mittelpunkte; folglich ist:

$$(239) \quad g_0 = Ng \frac{\varrho_0}{r}.$$

zu setzen, wenn mit Ng die ursprüngliche Gravitationsbeschleunigung an der Oberfläche bezeichnet wird. Wenn man diesen Werth substituirt und zugleich berücksichtigt, dass $\varrho_0 \omega = \xi$ ist (nach Gleichung 225), so erhält man für die Beschleunigung der schwingenden Bewegung die Gleichung:

$$(240) \quad \frac{d^2 \xi}{dt^2} = - \frac{(3k - 4) Ng}{r} \cdot \xi.$$

Diese Gleichung zeigt, dass die Beschleunigung dem Abstände von der Gleichgewichtslage proportional ist, dass also die Bewegung nach dem Gesetze der einfachen geradlinigen Schwingungen erfolgt; und da der Factor, mit welchem die Grösse ξ auf der rechten Seite multiplicirt ist, ganz unabhängig ist von der Grösse ϱ_0 , so ergibt sich aus derselben zugleich, dass alle Massentheilchen isochrone Schwingungen ausführen. Für die ganze Schwingungsperiode (oder die Dauer einer Doppelschwingung) ergibt sich demnach aus obiger Gleichung der Werth:

$$(241) \quad \mathfrak{P} = 2\pi \sqrt{\frac{r}{(3k - 4) Ng}}.$$

Für eine isoplerische Gaskugel von der Grösse und Masse der Sonne erhält man aus dieser Gleichung, indem

man $r = 688\,000\,000^m$, $N = 27,435$ und $k = 1,41$ setzt, den Werth:

$$(242) \quad \mathfrak{P} = 20\,928 \text{ Sec.} = 0,2422 \text{ Tage (mittl. Sonnenz.)}$$

Für eine isoplerische Gaskugel von der Masse der Sonne und dem Halbmesser der Neptunsbahn wurde dagegen eine Periode von 340 Jahren sich ergeben.

Nach obiger Gleichung hat das Verhältniss der Pulsationsperioden zweier isoplerischer Gaskugeln von den Halbmessern r_1 und r_2 die Grösse:

$$(243) \quad \frac{\mathfrak{P}_1}{\mathfrak{P}_2} = \sqrt{\frac{r_1 \cdot N_2}{r_2 \cdot N_1}}$$

Die Gravitationsbeschleunigungen an den Oberflächen verhalten sich wie die Producte aus den Halbmessern in die Dichtigkeiten, folglich ist:

$$(244) \quad \frac{N_2}{N_1} = \frac{\Theta_2 \cdot r_2}{\Theta_1 \cdot r_1}$$

zu setzen, und nach Substitution dieses Ausdrucks erhält man für jenes Verhältniss den Werth:

$$(245) \quad \frac{\mathfrak{P}_1}{\mathfrak{P}_2} = \sqrt{\frac{\Theta_2}{\Theta_1}}$$

Die Pulsationsperioden zweier isoplerischer Gaskugeln verhalten sich demnach umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus ihren Dichtigkeiten.

Nach Gleichung (242) würde also z. B. für eine isoplerische Gaskugel, deren Dichtigkeit den hundertsten Theil von der mittlern Dichtigkeit der Sonne beträgt, eine Pulsationsdauer von 2,422 Tagen sich ergeben.

Da nach den oben gemachten Voraussetzungen während der Bewegung weder Wärmeaufnahme noch Wärmeabgabe stattfindet, so würde der den Zustand irgend eines Massentheilchens repräsentirende Punkt in der Temperaturfläche längs einer adiabatischen Curve hin und her schwingen, wenn die Zustandsänderung eine vollkommen gleichförmige wäre. In Wirklichkeit ist jedoch diese Zustandsänderung eine ungleichförmige, und da bei jeder ungleichförmigen Zustandsänderung die Entropie zunimmt, so wird die Schwingungsbahn in der Temperaturfläche all-

mählich zu höher liegenden Adiabaten hinaufrücken, so lange, bis die ganze lebendige Kraft der schwingenden Bewegung nach und nach in Wärme und Arbeit umgewandelt sein wird. Infolge dessen wird die Schwingungsamplitude allmählich abnehmen. Die Schwingungsperiode aber wird zunehmen, da mit der Zunahme der Entropie eine Abnahme der Dichtigkeit verbunden ist.

Eine gleichzeitig stattfindende Wärmeabgabe durch Ausstrahlung würde in entgegengesetztem Sinne wirken, insofern dieselbe eine Abnahme der Entropie und eine Zunahme der Dichtigkeit, folglich eine Abnahme der Schwingungsperiode bedingen würde. Die Schwingungsperiode wird daher in Wirklichkeit zunehmen oder abnehmen, je nachdem der Einfluss der erstern oder der letztern Ursache überwiegt; die Schwingungsamplitude aber wird in beiden Fällen abnehmen.

§ 26. Lichtwechsel der veränderlichen Sterne.

Die im vorigen Paragraphen aus der Voraussetzung unendlich kleiner Schwingungsamplituden für isoperische Gaskugeln abgeleiteten Gleichungen dürfen annäherungsweise auch für endliche Amplituden und nichtisoperische Gaskugeln als gültig betrachtet werden. Da die Temperatur der pulsirenden Gaskugel während jeder Expansion abnimmt und während jeder Contraction zunimmt, so würde bei genügender Temperaturhöhe eine solche pulsirende Gaskugel, aus der Ferne betrachtet, als veränderlicher Stern erscheinen; und da die Ursachen des Lichtwechsels der wirklich existirenden veränderlichen Sterne bislang noch unbekannt sind, so könnte man zur Erklärung desselben versuchsweise die Hypothese aufstellen, dass die veränderlichen Sterne pulsirende Gaskugeln sind, deren periodischer Temperaturwechsel einen periodischen Wechsel ihrer Leuchtkraft bedingt. Wenn diese Hypothese sich als richtig bewähren sollte, so würde aus der Gleichung (245) des vorigen Paragraphen der folgende Satz sich ergeben:

Die Dichtigkeiten der Fixsterne verhalten sich umgekehrt wie die Quadrate ihrer Lichtwechselperioden.

Unter den bisher genauer beobachteten veränderlichen Sternen hat die kürzeste Lichtwechselperiode der Stern δ in der Waage, nämlich eine Periode von 2,3273 Tagen (mittl. Sonnenz.). Hiernach würde aus der Gleichung (242) sich ergeben, dass die Dichtigkeit dieses Sternes $\frac{1}{92}$ von den mittlern Dichtigkeit der Sonne oder ungefähr $\frac{1}{68}$ von der Dichtigkeit des Wassers beträgt; d. h. bei mittlerem Zustande dieses Sternes würde ein Cubikmeter von der Masse desselben an der Erdoberfläche durchschnittlich etwa 15 kg wiegen. Die längste Periode hat der veränderliche Stern R in der Waage, nämlich eine Periode von 723 Tagen. Für diesen Stern würde demnach eine Dichtigkeit sich ergeben, welche nur etwa $\frac{1}{9\,000\,000}$ von der mittlern Dichtigkeit der Sonne beträgt.

Es könnte auffallend erscheinen und als ein Argument gegen die oben aufgestellte Hypothese geltend gemacht werden, dass sämtliche bisher genauer beobachteten veränderlichen Sterne nach dieser Hypothese Dichtigkeiten besitzen müssten, welche beträchtlich kleiner sind als die mittlere Dichtigkeit der Sonne. Bei näherer Ueberlegung wird man jedoch finden, dass dieses Resultat eher für als gegen die Hypothese spricht.

Nach der Kant-Laplace'schen Hypothese bildete die Masse des Sonnensystems ursprünglich einen Gas- oder Nebelball, welcher über die Neptunsbahn hinaus sich erstreckte. Wenn man in weiterer Verfolgung dieser Hypothese nach den Ursachen forscht, durch welche die Masse in diesen Zustand der äussersten Verdünnung versetzt wurde, so bietet sich die nächstliegende Hypothese dar: dass es der Zusammenstoss von zweien oder mehreren Weltkörpern war, durch welchen dieser Zustand herbeigeführt wurde.

Bei diesem mit kosmischer Geschwindigkeit erfolgenden Zusammenstosse musste die Masse, wie auch immer

der ursprüngliche Zustand derselben beschaffen gewesen sein mochte, in einen Gasball verwandelt werden, welcher anfangs mit einem grossen Ueberschusse von innerer Wärme ausgestattet war und infolge dessen mit grosser Beschleunigung sich auszudehnen begann. Bei Fortsetzung dieser Expansion musste das Volumen über diejenige Grenze hinaus wachsen, bei welcher die allmählich kleiner gewordene innere Wärme gerade ausreichte, um der Gravitationskraft das Gleichgewicht zu halten. Infolge dessen musste die in § 24 beschriebene pulsirende Bewegung eintreten, deren Amplitude durch die am Schlusse des vorigen Paragraphen genannten Ursachen allmählich verkleinert und schliesslich bis auf die Grösse Null reducirt wurde. Da anzunehmen ist, dass inzwischen die Wärmeausstrahlung ununterbrochen fort dauerte, so musste nunmehr die Dichtigkeit fortwährend zunehmen, und der allmählich alternde Stern endlich in denjenigen Zustand übergehen, in welchem gegenwärtig die Sonne sich befindet.

Hierdurch würde es sich erklären, dass das Phänomen des Lichtwechsels bei den Fixsternen nur während der Periode ihres ersten Jugendalters beobachtet wird, also zu einer Zeit, wo dieselben noch keine grosse Dichtigkeit erreicht haben konnten. Das Nichtwiedererscheinen plötzlich aufleuchtender und dann allmählich wieder verschwindender neuer Sterne würde einfach durch die lange Dauer der Periode sich erklären lassen, welche z. B. für die Sonne unmittelbar nach dem ersten Aufleuchten jedenfalls beträchtlich mehr als 340 Jahre betrug. Dass die Sonne zur Zeit, als dieselbe bis zur Neptunsbahn sich erstreckte, schon als leuchtender Stern erscheinen konnte, ergibt sich aus dem in § 8 gefundenen Satze, nach welchem die Sonne damals bereits den 6000sten Theil ihrer gegenwärtigen Temperatur erreicht haben musste, also (nach § 14) eine Durchschnittstemperatur, welche höchst wahrscheinlich viele Tausend Grade betrug.

Wie nach dem ersten Aufleuchten der Sonne Jahrhunderte vergingen, bevor die von der Stelle des Zusam-

menstosses sich entfernenden Stofftheilchen zum ersten male umkehrten und jener Stelle wieder sich zu nähern begannen, so ist es recht wohl denkbar, dass in anderen Fällen, wo die Intensität des Zusammenstosses eine grössere war, Jahrtausende vergehen, bevor die Stofftheilchen eine Neigung verrathen, zum Gravitationscentrum wieder zu rückzukehren. Vielleicht liesse sich auf diese Weise die Entstehung der scheinbar permanenten leuchtenden Nebelmassen erklären, für deren oft sonderbar unregelmässige, von der Kugelgestalt weit abweichende Formen die Erklärungsursachen in den Zufälligkeiten der Modalität des Zusammenstosses zu suchen sein würden.

Die bei einzelnen veränderlichen Sternen beobachteten Unregelmässigkeiten der Lichtwechselperioden würden vielleicht durch Abweichungen von dem im vorigen Paragraphen willkürlich angenommenen isoperischen Zustande zu erklären sein, aus welchem der Stern — falls jener Zustand ursprünglich wirklich vorhanden gewesen sein sollte — nach der Hypothese des indifferenten Gleichgewichtes im Laufe der Zeit allmählich in den isentropischen Zustand übergehen musste.

Da von einzelnen Fixsternen die Massengrössen bereits bekannt sind, so würde die hinzukommende Kenntniss der Dichtigkeiten auch die Bestimmung der absoluten Grössen dieser Sterne ermöglichen, und da die obige Hypothese solche Dichtigkeitsbestimmungen in Aussicht stellt, so dürfte dieselbe einer nähern Prüfung nicht unworth erscheinen. Zu einer gründlichen Prüfung würde jedoch das vorliegende dürftige Beobachtungsmaterial zur Zeit noch nicht ausreichen.

Unter denjenigen Fällen, in welchen eine Aenderung der Lichtwechselperiode bisher constatirt werden konnte, scheint die Zahl derjenigen Fälle zu überwiegen, in welchen diese Aenderung in einer Abnahme besteht, was nach der Schlussbemerkung des vorigen Paragraphen bei Annahme eines Ueberwiegens des Einflusses der Wärmeausstrahlung mit der obigen Hypothese sehr wohl in Ein-

klang zu bringen sein würde. Eine Abnahme der Lichtwechselamplitude scheint dagegen bisher noch nicht beobachtet worden zu sein. Wenn eine solche Abnahme durch künftige Beobachtungen constatirt werden sollte, so würden hierdurch die Argumente, welche zu Gunsten der Hypothese geltend gemacht werden können, einen gewichtigen Zuwachs erhalten.

Da bislang die Spectralanalyse die einzige Beobachtungsmethode war, durch welche über die physikalische Beschaffenheit der Fixsterne ein Aufschluss erlangt werden konnte, so würde es als ein Gewinn zu betrachten sein, wenn auf solche Weise ein Weg sich eröffnete, auf welchem von anderer Seite her das Problem der Fixsterne in Angriff genommen werden könnte.

X. Ueber die electromotorische Kraft des Grove'schen Elementes in den Einheiten von Siemens und Weber; von E. Riecke.

In einem frühern Aufsatze¹⁾ habe ich einige Bestimmungen der electromotorischen Kraft des Grove'schen Elementes nach der Methode von Ohm mitgetheilt, welche, obwohl nur bei Gelegenheit einer andern Arbeit, doch mit solcher Sorgfalt ausgeführt waren, dass diese Mittheilung gerechtfertigt erschien. In die Bestimmung der Horizontalintensität hat sich bei der Berechnung der Beobachtungen ein Fehler eingeschlichen, dessen Verbesserung den wesentlichen Zweck der vorliegenden Notiz bildet. Die absolute Bestimmung der Intensität mit Hülfe eines transportablen Magnetometers von Meyerstein wurde nicht an dem Orte der Tangentenbussole gemacht; es musste daher die Intensität für den letztern erst durch eine Vergleichung ermittelt werden, zu welcher das Weber'sche compensirte Magnetometer benutzt wurde. Durch ein Versehen wurde nun bei

1) Wied. Ann. III. p. 36. 1878.

der Ausführung der Reduction mit der Wurzel aus dem Verhältnisse der Tangenten der Ablenkungen multiplicirt, statt mit diesem Verhältnisse selbst. Die hiernach corrigirten Werthe der electromotorischen Kraft, welche in 4 verschiedenen Beobachtungsreihen an zwei aufeinanderfolgenden Tagen erhalten wurden, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Der in der frühern Arbeit zuerst angeführte Werth ist hier weggelassen, da sich derselbe auf ein anderes, schon mehrfach gebrauchtes Element bezieht.

Nummer der Beobachtung	Electromotorische Kraft			Mittel
1	20,50	20,32		20,41
2	19,44	19,52		19,48
3	18,99	18,88	18,86	18,91
4	19,13			19,13

Hauptmittel: 19,48

Stellt man den Mittelwerth dieser Bestimmungen zusammen mit denjenigen, welche von anderen Beobachtern unter ähnlichen Verhältnissen nach der Methode von Ohm erhalten worden sind, so ergibt sich folgende Tabelle:

Electromot. Kraft	Spec. Gew. d. H_2SO_4	Spec. Gew. d. HNO_3	Stromstärke	Beobachter
19,09	1,06	concentr.	0,9 — 1,7	Kohlrausch
19,89	—	—	> 0,26	Crova
19,62	1,107	1,400	0,9 — 3,5	Fromme
19,48	1,084	1,392	0,86 — 2,56	Riecke

im Mittel 19,52 Siemens-Weber.

Als Resultat der Bestimmung von Crova hatte ich früher den Werth 20,09 angeführt, welcher sich ergibt, wenn man den von ihm angegebenen Werth der electromotorischen Kraft Grove in absolutem Maasse dividirt durch das von Crova angenommene Verhältniss der Siemens'schen zur absoluten Widerstandseinheit. Die Zahl 19,89 ergibt sich durch Umrechnung des von Crova benutzten chemischen Strommaasses auf magnetisches Maass.

XI. Ueber die Transversalschwingungen einerseits offener Metallcylinder; von H. Fenkner,

Cand. math. in Marburg.

Auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Melde stellte ich im hiesigen physikalischen Institut eine Experimentaluntersuchung an über die Transversalschwingungen einerseits offener kreisförmiger Metallcylinder. Es handelte sich hierbei zunächst um genaue Untersuchungen über die Abhängigkeit der Schwingungszahlen der Cylindertöne von den Dimensionen des Cylinders. Sodann aber sollten die Cylinder mit irgend einer Flüssigkeit gefüllt und die Curven construirt werden, durch welche das Abhängigkeitsgesetz der Schwingungszahlen von der Höhe und der Natur der eingegossenen Flüssigkeitsmenge veranschaulicht wird, eine Untersuchung, deren Resultate ebenfalls in aller Kürze veröffentlicht werden sollen. Mit diesem letztern Thema hat sich zwar schon Mr. Tomlinson¹⁾ beschäftigt, jedoch musste die Wiederaufnahme dieser Arbeiten schon durch den Umstand gerechtfertigt werden, dass Tomlinson bei seinen Versuchen Glasgefäße benutzte, die unzweifelhaft nicht die Regelmässigkeit haben, wie die von mir angewandten Eisenblechcylinder, und dass Tomlinson auch bezüglich der Bestimmung der Schwingungszahlen nicht die Schärfe erzielte, wie es mit dem bekannten und von mir benutzten Appunn'schen Zungenpfeifenapparat mit 33 Tönen, von 128—256 Schwingungen von 4 zu 4 Schwingungen wachsend, leicht und sicher geschehen kann. Bei meinen Versuchen konnte eine Abweichung von 2 Schwingungen von der wirklichen Tonhöhe wohl kaum eintreten. Bei hohen Tönen benutzte ich meistens den Appunn'schen Obertöneapparat mit 64 Tönen. — Ich wandte mich also der Lösung der ersten Frage zu, nämlich der Frage, ob es möglich sei, die Schwingungszahl der ver-

1) Records of general science. 1835. u. 1836.

schiedenen Töne des Cylinders darzustellen als einfache Function der Dimensionen des Cylinders.

Um die Abhängigkeit der Töne I, II, III etc., d. h. der Töne mit bezüglich vier, sechs, acht etc. Schwingungsknoten festzustellen von der Höhe des Cylinders, wurden mir zwei Reihen Cylinder von Weissblech (verzinntem Eisenblech) zur Verfügung gestellt. Die Cylinder dieser beiden Reihen mögen durch A und B mit angehängten Indices bezeichnet werden.

Die Umfänge der Cylinder A_1, A_2, A_3, A_4 waren einander gleich, nämlich $u = 323$ mm. Die Metalldicke war ebenfalls bei allen dieselbe, nämlich $d = 0,42$ mm.

Die Höhen h waren verschieden. Sämmtliche Cylinder wurden durch möglichst kleine gläserne Streichstäbchen in Schwingungen versetzt.

Die Resultate, welche ich für die Schwingungszahlen N der Töne I, II, III erzielte, sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

A	h	N_I	N_{II}	N_{III}
A_1	79,7 mm	104	287	550
A_2	160,4 „	104	288	552
A_3	239,1 „	104	288	552
A_4	319,2 „	104	288	552

Die Umfänge der Cylinder B_1, B_2, B_3 waren auch einander gleich, nämlich $u = 623$ mm; die Metalldicke betrug bei allen $d = 0,47$ mm; die Höhen h waren sämmtlich voneinander verschieden. Tabelle II enthält die Resultate für diese Versuchsreihe.

Tabelle II.

B	h	N_{II}	N_{III}	N_{IV}	N_V	N_{VI}
B_1	199,7 mm	81	152	244	353	484
B_2	299,1 „	79	144	234	340	466
B_3	398,9 „	81	152	244	353	483

Alle Versuche, welche ich über das Höhengesetz anstellte, und von denen ich hier einige herausgegriffen habe, führen zu dem interessanten Resultate:

Die Schwingungszahlen der Töne einerseits offener kreisförmiger Metallcylinder sind von der Höhe des Cylinders unabhängig.

Die erste Tabelle verificirt dieses Gesetz am besten. Der kleinste und der grösste Cylinder der Tabelle II zeigen das Höhengesetz sehr scharf. Der mittlere Cylinder weicht allerdings von demselben um einige Schwingungen ab. Es muss diese Abweichung Unregelmässigkeiten im Metalle oder in der Löthung des Cylinders zugeschrieben werden. Die Cylinder der ersten Tabelle nämlich waren für diese Versuche neu angefertigt. Die Cylinder der zweiten Tabelle schienen durch mehrfachen Gebrauch etwas gelitten zu haben, namentlich der mittlere.

Nachdem somit die Frage hinsichtlich des Höhengesetzes erledigt war, musste die Abhängigkeit der Schwingungszahlen von dem Umfange des Cylinders festgestellt werden. Zu dem Ende benutzte ich zwei Reihen Cylinder. Die Cylinder C_1 und C_2 der ersten Reihe hatten gleiche Metalldicke, gleiche Höhe, aber ungleiche Umfänge. Tabelle III enthält die Resultate.

Tabelle III.

C	u	N_I	N_{II}	N_{III}	N_{IV}	N_V
C_1	324,0 mm	96	266	496	800	1172
C_2	479,9 „	44	121	225	363	532

Die Cylinder D_1 , D_2 , D_3 der zweiten Reihe hatten ebenfalls gleiche Metalldicke, gleiche Höhe, aber ungleiche Umfänge. Tabelle IV enthält die Resultate.

Tabelle IV.

D	u	N_{II}	N_{III}	N_{IV}	N_V	N_{VI}
D_1	322,7 mm	288	560	848	—	—
D_2	645,5 „	72	139	212	304	424
D_3	755,7 „	—	102	154	223	312

Aus den Tabellen III und IV geht, wie sogleich noch näher gezeigt werden soll, das Gesetz hervor:

Die Schwingungszahlen der correspondirenden Töne zweier einerseits offener kreisförmiger Metallcylinder verhalten sich umgekehrt wie die Quadrate der Umfänge (oder Radien).

Entnehmen wir nämlich aus Tabelle III das Verhältniss der Quadrate der Umfänge beider Cylinder, so ergibt sich $\frac{479,9^2}{324^2} = 2,193$. Nehmen wir nun z. B. die Schwingungszahlen der Töne des Cylinders C_2 als gegeben an, so erhalten wir die Schwingungszahlen der Töne des Cylinders C_1 durch Multiplication jener Zahlen mit 2,193, wie folgt:

	Δ		Δ
44 . 2,193 = 96	0	363 . 2,193 = 796	-4
121 . 2,193 = 265	-1	532 . 2,193 = 1167	-5
225 . 2,193 = 494	-2		

Δ bedeutet die Abweichung dieser berechneten Werthe von den für C_1 nach Tabelle III auf experimentellem Wege gefundenen.

Aus Tabelle IV entnehmen wir ferner folgende Werthe für das Verhältniss der Quadrate je zweier Cylinderumfänge:

$$\text{Quotient für } D_2 \text{ und } D_1: \alpha = \frac{645,5^2}{322,7^2} = 4,001;$$

$$\text{„ „ } D_3 \text{ „ } D_1: \beta = \frac{755,7^2}{322,7^2} = 5,494;$$

$$\text{„ „ } D_3 \text{ „ } D_2: \gamma = \frac{755,7^2}{645,5^2} = 1,37.$$

Nehmen wir nun die Schwingungszahlen der Töne des Cylinders D_2 als gegeben an, so erhalten wir durch Multiplication derselben mit dem Quotienten $\alpha = 4,001$ die Schwingungszahlen der Töne des Cylinders D_1 . Setzen wir ferner die Schwingungszahlen der Töne des Cylinders D_3 als bekannt voraus, so ergeben sich durch Multiplication derselben mit $\beta = 5,494$ und $\gamma = 1,37$ bezüglich

die Schwingungszahlen der Töne der Cylinder D_1 und D_2 . In Tabelle V findet man zusammengestellt:

In der ersten Columnne die mit α multiplicirten Schwingungszahlen des Cylinders D_2 ; in der dritten Columnne die mit β multiplicirten Schwingungszahlen des Cylinders D_3 ; in der fünften Columnne die mit γ multiplicirten Schwingungszahlen des Cylinders D_3 .

Δ bedeutet die Abweichung dieser berechneten Werthe von den beziehungsweise für D_1 und D_2 nach Tabelle IV auf experimentellem Wege gefundenen.

Tabelle V.

$\alpha \cdot D_2$	Δ	$\beta \cdot D_3$	Δ	$\gamma \cdot D_3$	Δ
288	0	—	—	—	—
556	-4	560	0	140	+1
848	0	846	-2	211	-1
—	—	—	—	305	+1
—	—	—	—	427	+3

Die berechneten Werthe weichen von den in den Tabellen III und IV zusammengestellten nur in einigen Fällen um mehr als drei Schwingungen ab. Selbst bei den hohen Tönen sind verhältnissmässig günstige Resultate erzielt worden.

Um schliesslich das Gesetz der Abhängigkeit der Schwingungszahlen von der Metaldicke festzustellen, waren vier Cylinder E_1, E_2, E_3, E_4 construirt worden, welche sämmtlich gleiche Höhe, gleichen Umfang, aber verschiedene Dicke hatten. Tabelle VI enthält die Resultate.

Tabelle VI.

E	d	N_I	N_{II}	N_{III}	N_{IV}
E_1	0,678 mm	152	413	777	—
E_2	0,522 „	118	320	598	960
E_3	0,419 „	95	254	482	772
E_4	0,375 „	85	226	430	690

Aus diesen Versuchen folgt, wie sogleich noch näher gezeigt werden soll, das Gesetz:

Die Schwingungszahlen correspondirender Töne zweier einerseits offener kreisförmiger Metallcylinder verhalten sich direct wie die Metalldicken.

Entnehmen wir nämlich aus Tabelle VI die Werthe für die Quotienten der Dicke je zweier Cylinder, so erhalten wir:

$$\text{Quotient für } E_1 \text{ und } E_2: \alpha = \frac{0,678}{0,522} = 1,297;$$

$$\text{„ „ } E_1 \text{ „ } E_3: \beta = \frac{0,678}{0,419} = 1,617;$$

$$\text{„ „ } E_1 \text{ „ } E_4: \gamma = \frac{0,678}{0,375} = 1,806;$$

$$\text{„ „ } E_2 \text{ „ } E_3: \delta = \frac{0,522}{0,419} = 1,246;$$

$$\text{„ „ } E_2 \text{ „ } E_4: \varepsilon = \frac{0,522}{0,375} = 1,393;$$

$$\text{„ „ } E_3 \text{ „ } E_4: \eta = \frac{0,419}{0,375} = 1,117.$$

Setzen wir nun beispielsweise die Schwingungszahlen der Töne des Cylinders E_4 als bekannt voraus, so ergeben sich durch Multiplication derselben mit $\gamma = 1,806$, $\varepsilon = 1,393$, $\eta = 1,117$ bezüglich die Schwingungszahlen der Töne der Cylinder E_1 , E_2 und E_3 .

In Tabelle VII findet man zusammengestellt:

In der ersten Columne die mit α multiplicirten Schwingungszahlen des Cylinders E_2 ; in der dritten Columne die mit β multiplicirten Schwingungszahlen des Cylinders E_3 etc. etc.

Δ bedeutet wiederum die Abweichung dieser berechneten Werthe von den beziehungsweise für E_1 , E_2 , E_3 nach Tabelle VI auf experimentellem Wege gefundenen.

Tabelle VII.

$\alpha \cdot E_2$	Δ	$\beta \cdot E_3$	Δ	$\gamma \cdot E_4$	Δ	$\delta \cdot E_3$	Δ	$\varepsilon \cdot E_4$	Δ	$\eta \cdot E_4$	Δ
153	+1	153	+1	154	+2	118	0	118	0	95	0
415	+2	411	-2	408	-5	317	-3	315	-5	253	-1
775	-2	779	+2	776	-1	592	-6	598	0	480	-2
—	—	—	—	—	—	961	+1	961	+1	771	-1

Auch in dieser Versuchsreihe kommen Differenzen von einigen Schwingungen vor. Wenn sich indessen schon bei den vorhergehenden Untersuchungen kleine Abweichungen von den gefundenen Gesetzen herausstellten, so kann dieser Umstand hier kaum befremden, da die Dicke an verschiedenen Stellen des Cylinderumfanges vielfach als etwas verschieden gefunden wird, wie ich das bei sämtlichen Cylindern beobachtete. Ich mass die Dicke bei jedem Cylinder an acht verschiedenen Stellen des Umfanges und nahm das Mittel aus den Werthen.

Die Frage nach dem Abhängigkeitsverhältniss der correspondirenden Töne einerseits offener kreisförmiger Metallcylinder von den Dimensionen wäre somit erledigt. Wir haben gesehen, dass dieses Verhältniss von der Höhe des Cylinders unabhängig ist, dass aber die Schwingungszahlen N_k und N'_k (wo $k = \text{I, II, III etc.}$) sich verhalten direct wie die Metaldicken und umgekehrt wie die Quadrate der Umfänge, d. h. es ist:

$$(1) \quad N_k : N'_k = \frac{d}{u^2} : \frac{d'}{u'^2}.$$

Für Cylinder aus gleichem Metalle kann man demnach die Schwingungszahlen sämtlicher Töne bestimmen nach der Formel:

$$(2) \quad N_k = n_k \cdot \frac{d}{u^2},$$

wo n_k eine von der Wahl des Normalcylinders abhängige Constante bedeutet.

Um nach dieser Formel einige Rechnungen ausführen zu können, wählte ich den Cylinder C_1 aus Tabelle III, welcher die Töne I, II, III, IV und V mit bezüglich vier, sechs, acht, zehn, zwölf Schwingungsknoten sehr rein angibt, zum Normalcylinder und berechnete die Werthe für n_k . Die Metaldicke dieses Normalcylinders war 0,3726 mm; sein Umfang = 324 mm; seine Höhe = 159 mm. Setzen wir also in Formel (2) für N_k bezüglich die Werthe 96, 266, 496, 800, 1172 (aus Tabelle III) ein, so wird:

$$n_I = 96 \cdot \frac{324^2}{0,3726} = 96 \cdot 281\,739;$$

$$n_{II} = 266 \cdot 281\,739; \quad n_{IV} = 800 \cdot 281\,739;$$

$$n_{III} = 496 \cdot 281\,739; \quad n_V = 1172 \cdot 281\,739.$$

Unter der grossen Anzahl von Cylindern, welche mir zu meinen Untersuchungen zur Verfügung gestellt waren, befanden sich mehrere, die ich auf ihre Tonhöhe noch nicht geprüft hatte. Ich bestimmte nun aufs genaueste ihre Metalldicken, ihre Umfänge und ihre Höhen und berechnete sodann nach Formel (2) ihre Schwingungszahlen. Die Vergleichung dieser Resultate mit den später auf experimentellem Wege gefundenen Werthen zeigte nur geringe Differenzen.

Es wird vielleicht nicht uninteressant sein, wenn ich hier ein Beispiel gebe.

Ein Cylinder hatte eine Höhe von 138,6 mm, also von der des Normalcylinders verschieden; seine Metalldicke betrug 0,4295 mm, und sein Umfang war 640 mm.

Die Schwingungszahlen der Töne dieses Cylinders sind demnach nach Formel (2):

$$N_I = 96 \cdot 281\,739 \cdot \frac{0,4295}{640^2} = 96 \cdot 0,296 = 29;$$

$$N_{II} = 266 \cdot 0,296 = 79; \quad N_{IV} = 800 \cdot 0,296 = 237;$$

$$N_{III} = 496 \cdot 0,296 = 147; \quad N_V = 1172 \cdot 0,296 = 346;$$

Mit Hülfe der Appunn'schen Zungenpfeifenapparate fand ich:

$$N_{II} = 80; \quad N_{III} = 149; \quad N_{IV} = 236; \quad N_V = 346.$$

Mit diesen Werthen stimmen die nach Formel (2) berechneten ganz gut überein.

Marburg, im Mai 1879.